

THÈSE DE DOCTORAT

Chaleur spécifique à basse température dans l'état  
normal des cuprates supraconducteurs

Par

Clément Girod

Cotutelle de Thèse

Présentée au Département de Physique

En vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Sherbrooke, Canada

Présentée à l'École Doctorale de Physique

En vue de l'obtention du grade de Docteur ès Sciences (D<sup>r</sup> sc.)

UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES, Grenoble, France

Soutenue à Grenoble, France, le 21 octobre 2020

Le 21 octobre 2020

*le jury a accepté la thèse de Monsieur Clément Girod dans sa version finale.*

Membres du jury

Pr. Louis Taillefer  
Co-directeur de recherche  
Département de Physique - Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada

Pr. Thierry Klein  
Co-directeur de recherche  
Institut Néel - CNRS, Grenoble, France

Dr. Christophe Marcenat  
Membre invité  
IRIG - CEA Grenoble, Grenoble, France

Pr. André-Marie Tremblay  
Membre examinateur  
Département de Physique - Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada

Dr. Cornelis van der Beek  
Membre rapporteur  
C2N Université Paris Saclay - CNRS, Palaiseau, France

Dr. Cyril Proust  
Membre rapporteur  
LNCMI Toulouse - CNRS, Toulouse, France

Dr. Charles Simon  
Président du jury  
LNCMI Grenoble - CNRS, Grenoble, France

# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes trois directeurs de thèse, Christophe Marcenat et Thierry Klein à l'Institut Néel, ainsi que Louis Taillefer à l'Université de Sherbrooke. Je les remercie de m'avoir partagé leur passion et de leur accompagnement tout au long de mon doctorat. Cette période a été pour moi une expérience unique et une épreuve au long cours. Leurs visions complémentaires de la physique et de la recherche ont été pour moi un véritable atout. Je garderai de très bons souvenirs du temps passé en leur compagnie : des bonnes et mauvaises surprises lors des mesures en champs intenses, des innombrables discussions guidées par l'incroyable pédagogie de Thierry, de tous ces détails (et anecdotes) sur lesquels Christophe a su porter mon attention et du talent inné de Louis pour mettre en avant les personnes et les résultats. Je les remercie de m'avoir guidé vers la réussite et d'avoir permis l'étroite collaboration franco-canadienne dans laquelle ma thèse s'est inscrite, au travers d'une cotutelle entre Grenoble et Sherbrooke.

À Grenoble, je remercie tous les membres de l'équipe Magnétisme et Supraconductivité de l'Institut Néel, en particulier Hervé Cercellier et Florence Lévy-Bertrand pour les nombreuses et diverses discussions, ainsi que les coups de main de tous les jours dans le laboratoire. Merci également à Pierre Rodière, Marie-Aude Méasson, Pierre Toulemonde et Klaus Hasselbach. L'ambiance de travail à Grenoble n'aurait pas été la même sans la présence des locataires de l'E317 : Bastien Michon - que je remercie en particulier de m'avoir formé à la fin de mon stage de master et d'avoir initié le projet principal sur lequel j'ai travaillé -, Olivier Dupré, Victor Doebele, Vadim Cathelin, ainsi que Loïc Doussoulin et Mélanie Léger, à qui je souhaite une belle continuation de doctorat ! Merci également à Grégory Setnikar, Tristan Lugan, Yann Alexanian et Guillaume Quesnel pour les bons moments passés au laboratoire et en dehors. Mon travail de doctorat a été rendu possible grâce au soutien et à la collaboration de mes collègues du LNCMI Grenoble : David Lebœuf, Albin De Muer et Gabriel Seyfarth, toujours disponibles pour aider durant les longues soirées des campagnes de champs intenses, et que je remercie vivement. Merci également à Shimpei Ono, Jozeph Kacmarcik et Yoshimitsu Kohama pour leur aide technique et leur enthousiasme durant les semaines de travail au LNCMI.

Cette cotutelle a également été l'occasion de nombreuses et belles rencontres de l'autre côté de l'Atlantique. Je remercie bien évidemment tous les membres du groupe de Louis Taillefer, en particulier Adrienourgout pour tout ce qu'il m'a appris durant mes sessions au Québec, pour sa patience, sa franchise et son humour. J'ai également pu compter sur

l'aide précieuse de Nicolas Doiron-Leyraud, Gaël Grissonnanche, Amirreza "Azizam" Ataei, Jordan Baglo et Francis Laliberté, dont les différentes expertises m'ont été très profitables. Merci également à Simon Fortier, Étienne Lefrançois, Anaëlle Legros, Patrick Bourgeois-Hope, Marie-Eve Boulanger, Maude Lizaire, Bastien Loret et Steven Thériault pour leur aide et leur bonne humeur au quotidien. Mes séjours à Sherbrooke ont également été marqués par de nombreux membres du Département de Physique de l'Université de Sherbrooke, allant de l'équipe des cyclistes de l'atelier à celle des skieurs de fond du midi, en passant par les grimpeurs de Vertige. Tous ont contribué à faire de Sherbrooke mon deuxième foyer, je les en remercie.

Je remercie les membres de mon jury de thèse, Charles Simon, André-Marie Tremblay, Cyril Proust et Cornelis van der Beek pour leur lecture minutieuse de mon manuscrit, leurs retours et leur participation à ma soutenance de thèse. Merci également à Denis Morris, Marc-Henri Julien et Denis Feinberg, membres de mes comités de suivi à Grenoble et Sherbrooke.

Je remercie chaleureusement mes amis pour leur soutien et leur réconfort tout au long de ces trois années, ainsi que pour leur fidélité malgré mes voyages entre les deux continents. Merci aux colocataires de la Walton (du haut et du bas), aux Grenoblois de la première heure, les solides Michaël Nale et Alex Delhomme, aux courageux explorateurs du Grand Nord Clément "Mike" Godfrin et Renaud "Joe" Jouglà, ainsi qu'à ma très chère Sarah pour tous ces heureux moments passés avec elle. Merci à eux d'avoir été là pour me changer les idées et pour recharger mes batteries.

Mes derniers et plus profonds remerciements vont naturellement à ma famille, dont la présence et les encouragements tout au long de cette épreuve m'ont permis de voir la lumière au bout du tunnel. Merci à mes parents Nathalie et Philippe, à mon frère Maxime et à ma grand-mère Béatrice pour leur amour et leur soutien permanent, ainsi qu'à Noisette, Volga et Maya d'avoir toujours attendu avec impatience mon retour.



# Résumé

Depuis leur découverte en 1986, les cuprates supraconducteurs ne cessent d'intriguer les physiciens en raison de leurs températures critiques supraconductrices records et de la complexité de leur diagramme de phase, qui réserve son lot de mystères. Ma thèse porte sur l'étude de ces matériaux, dont je présente une revue de littérature dans le premier chapitre.

Durant mon doctorat, j'ai étudié la chaleur spécifique de ces matériaux avec une technique de calorimétrie adaptée aux contraintes de champs magnétiques intenses. Cette technique expérimentale est un outil de choix pour déterminer les propriétés électroniques de ces systèmes, tout en étant sensible à la présence de transitions de phases, comme je le montre dans le deuxième chapitre. Le dispositif de calorimétrie utilisé, présenté dans le troisième chapitre, est spécifiquement développé pour permettre les mesures en champs magnétiques intenses jusqu'à 35 T et à basse température jusqu'à 0.3 K, ce qui permet d'étudier l'état normal des cuprates jusqu'aux plus basses températures, lorsque la supraconductivité est détruite par le champ magnétique.

Mes travaux de thèse portent principalement sur l'étude de deux régions du diagramme de phase des cuprates et font l'objet des quatrième et cinquième chapitres de cette thèse. Premièrement, la phase pseudogap, dans laquelle j'ai cherché à observer les signatures thermodynamiques d'une transition de phase au dopage  $p^*$  où cette phase disparaît. Deuxièmement, dans la phase où existe un ordre de charge, dans le but de déterminer la nature de la surface de Fermi après reconstruction par cet ordre.

Dans le quatrième chapitre, je présente les résultats de l'étude sur la transition à  $p^*$  dans les composés  $\text{Nd}_{0.4}\text{La}_{1.6-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , que j'ai étendue à  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . Dans ces cinq composés, nous observons une augmentation de la chaleur spécifique électronique à l'approche de  $p^*$ , associée à une dépendance en température logarithmique au voisinage de  $p^*$ . Ces signatures sont communément observées au voisinage de points critiques quantiques et mettent en évidence de nouvelles propriétés de la phase pseudogap.

Dans le cinquième chapitre, je présente mon étude de l'ordre de charge de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , un cuprate modèle pour l'étude de la reconstruction de la surface de Fermi. Nous observons que la densité d'états électroniques que nous obtenons en calorimétrie est trois fois plus élevée que celle déterminée à partir de mesures d'oscillations quantiques. Ceci remet en

question l'hypothèse que la surface de Fermi de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  reconstruite par l'ordre de charge serait constituée d'une unique poche d'électrons.

# Abstract

Since their discovery in 1986, cuprate superconductors are still a puzzle, mainly because of their record-breaking superconducting critical temperatures and the complexity of their phase diagram, which still holds its share of mysteries. My thesis is about the study of these materials, upon which I give a literature survey in the first chapter.

During my PhD, I studied the specific heat of these materials. This experimental technique is a powerful tool for harvesting electronic properties and is at the same time sensitive to phase transitions, as I explain in the second chapter. The calorimetric setup I used, detailed in the third chapter, was designed to allow for the measurement of specific heat in a high magnetic field environment up to 35 T, for temperatures down to 0.3 K, which allowed me to study the normal state of cuprates down to the lowest temperatures, when superconductivity is quenched by the magnetic field.

My PhD work is mainly focused on the study of two regions of the phase diagram of cuprates that are the subject of the fourth and fifth chapters of this thesis. Firstly, in the pseudogap phase, where I looked for thermodynamic signatures of the transition at the doping  $p^*$  where this phase ends. Secondly, in the charge order phase, aiming to bring elements to better determine the nature of the Fermi surface after reconstruction by this order.

In the fourth chapter, I present the results of the study on the transition at  $p^*$  in compounds  $\text{Nd}_{0.4}\text{La}_{1.6-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , that I extended to  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  and  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . In these five compounds, we observe an increase in the electronic specific heat when approaching  $p^*$ , associated with a logarithmic temperature dependence close to  $p^*$ . These signatures are commonly observed around quantum critical points and bring out new properties of the pseudogap phase.

In the fifth chapter, I present my study of the charge order phase of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , a model system for studying the Fermi surface reconstruction. We observe that the electronic density of states measured by calorimetry is three times larger than the one obtained from quantum oscillations measurements. This leads us to question the hypothesis that the reconstructed Fermi surface of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  by the charge order would consist in a single electron pocket.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Résumé</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Revue de littérature</b>	<b>4</b>
1.1 Bref historique de la découverte des supraconducteurs . . . . .	4
1.2 Structure des cuprates et dopage . . . . .	5
1.2.1 Structure cristalline . . . . .	6
1.2.2 Structure électronique des plans $\text{CuO}_2$ . . . . .	7
1.2.3 Dopage des cuprates . . . . .	9
1.3 Diagramme de phase des cuprates . . . . .	10
1.3.1 Dopages extrêmes : isolant de Mott et liquide de Fermi . . . . .	11
1.3.2 Phases exotiques aux dopages intermédiaires . . . . .	15
<b>2 Chaleur spécifique : aspect théorique</b>	<b>33</b>
2.1 Définition de la chaleur spécifique . . . . .	33
2.2 Contributions à la chaleur spécifique . . . . .	34
2.2.1 Excitations du réseau cristallin : les phonons . . . . .	34
2.2.2 Excitations des électrons : coefficient de Sommerfeld et singularité de van Hove . . . . .	36
2.2.3 Effet de la supraconductivité . . . . .	40
2.2.4 Systèmes à deux niveaux : anomalies de Schottky . . . . .	43
2.2.5 Effet de la criticalité quantique . . . . .	46
2.2.6 Résumé . . . . .	51
<b>3 Chaleur spécifique : aspect expérimental</b>	<b>52</b>
3.1 Modèles du système de mesure . . . . .	53
3.1.1 Modèle idéal . . . . .	54
3.1.2 Découplage thermique de l'échantillon . . . . .	56
3.1.3 Découplage thermique du chauffage et du thermomètre . . . . .	58
3.1.4 Diffusivité dans les fils . . . . .	61

3.2	Dispositif expérimental . . . . .	63
3.2.1	Les calorimètres en pratique . . . . .	64
3.2.2	Détermination des paramètres de calorimétrie . . . . .	69
3.2.3	Thermométrie, cryogénie et champ magnétique . . . . .	72
3.2.4	Électronique d'acquisition . . . . .	76
3.2.5	Protocole . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Étude thermodynamique de la transition pseudogap</b>	<b>81</b>
4.1	Étude préliminaire : Nd-LSCO et Eu-LSCO . . . . .	82
4.1.1	État de l'art de Nd-LSCO et Eu-LSCO . . . . .	82
4.1.2	Dépendance en température : monocristaux et polycristaux . . . . .	83
4.1.3	Dépendance en dopage . . . . .	91
4.1.4	Discussion et lien avec les autres projets . . . . .	93
4.2	Dans le composé LSCO . . . . .	97
4.2.1	État de l'art de LSCO . . . . .	97
4.2.2	Échantillons . . . . .	99
4.2.3	Dépendance en champ magnétique . . . . .	100
4.2.4	Dépendance en température . . . . .	105
4.2.5	Dépendance en dopage et discussion . . . . .	107
4.2.6	Résumé . . . . .	111
4.3	Dans le composé Bi2201 . . . . .	113
4.3.1	État de l'art de Bi2201 . . . . .	113
4.3.2	Échantillons . . . . .	116
4.3.3	Dépendance en champ magnétique . . . . .	116
4.3.4	Dépendance en température . . . . .	119
4.3.5	Dépendance en dopage et discussion . . . . .	124
4.3.6	Résumé . . . . .	126
4.4	Dans le composé Tl2201 . . . . .	127
4.4.1	État de l'art de Tl2201 . . . . .	127
4.4.2	Échantillons . . . . .	132
4.4.3	Dépendance en champ magnétique . . . . .	133
4.4.4	Dépendance en température . . . . .	137
4.4.5	Dépendance en dopage et discussion . . . . .	142
4.4.6	Résumé . . . . .	144
4.5	Conclusion . . . . .	146
<b>5</b>	<b>Densité d'états électroniques dans l'ordre de charge de Hg1201</b>	<b>147</b>
5.1	Contexte . . . . .	147
5.1.1	Ordres de charge dans les cuprates . . . . .	147
5.1.2	Fermiologie et scénarios de reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge . . . . .	148
5.2	Hg1201 : le cuprate modèle . . . . .	150
5.2.1	Structure et diagramme de phase . . . . .	151
5.2.2	Oscillations quantiques et mesures de transport . . . . .	152
5.3	Caractérisation de l'échantillon . . . . .	155

5.4	Résultats . . . . .	157
5.4.1	Dépendance en champ magnétique . . . . .	157
5.4.2	Dépendance en température . . . . .	159
5.5	Discussion . . . . .	160
5.5.1	Chaleur spécifique en champ nul et singularité de van Hove . . . . .	161
5.5.2	Comparaison avec les autres cuprates et origine de la forte densité d'états électroniques . . . . .	162
5.6	Conclusion . . . . .	167
	<b>Conclusion générale</b>	<b>167</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>

# Table des figures

1.1	Mailles conventionnelles représentant la structure cristallographique et la composition chimique de plusieurs cuprates . . . . .	6
1.2	Schéma représentant les plans $\text{CuO}_2$ des cuprates et leur diagrammes de bande . . . . .	8
1.3	Diagramme de phase dopage - température schématique des cuprates . . . . .	10
1.4	Surface de Fermi de $\text{Ti2201}$ issue de sa structure de bandes et d'observations d'ARPES et d'ADMR . . . . .	13
1.5	Structure de bandes schématique des cuprates montrant le point de van Hove à $p = p_{\text{vHs}}$ . . . . .	15
1.6	Dépendance angulaire du gap d'un supraconducteur isotrope et anisotrope de type $d$ . . . . .	17
1.7	Dépendance en température du Knight <i>shift</i> mesuré en RMN dans $\text{Bi2201}$ à plusieurs dopages et évolution en température du poids spectral observé en ARPES dans la direction nodale et anti-nodale dans $\text{Bi2212}$ . . . . .	19
1.8	Évolution du coefficient de la loi de puissance $\alpha$ de la résistivité $\rho \sim T^\alpha$ en fonction de la température et du dopage et dépendance en température de la résistivité dans le plan à différents dopages dans l'état normal de LSCO . . . . .	21
1.9	Dépendance en dopage du nombre de porteurs par plan $\text{CuO}_2$ de YBCO et de Nd-LSCO et évolution de la résistivité de Nd-LSCO en fonction de la température . . . . .	22
1.10	Évolution de la chaleur spécifique électronique en fonction de la température dans $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et dépendance en dopage de $T_c$ et de $\gamma$ obtenu à basse température dans LSCO supraconducteur et Zn-LSCO non supraconducteur . . . . .	24
1.11	Diagrammes de phase attendus avec différents scénarios théoriques pour l'origine du pseudogap . . . . .	25
1.12	Schéma de reconstruction de la surface de Fermi par une onde de densité de spin et diagramme de phase théorique d'une onde de densité de spin en compétition avec la supraconductivité . . . . .	28
1.13	Diagramme de phase de l'isolant de Mott dopé en trous . . . . .	29
1.14	Oscillations quantiques en effet Hall dans YBCO $p = 0.10$ et dépendance en champ magnétique de la constante de Hall de YBCO sous-dopé . . . . .	30
1.15	Schéma de reconstruction de la surface de Fermi par un ordre de charge avec modulation bidirectionnelle . . . . .	32

2.1	Évolution de la densité d'états électroniques et du coefficient de Sommerfeld en fonction du dopage à une singularité de van Hove, dans Eu-LSCO et LSCO, en fonction de $t_z$ et $\hbar/\tau$ . . . . .	39
2.2	Dépendance en température et champ magnétique de la chaleur spécifique électronique pour un supraconducteur de type $s$ et de type $d$ et effet du désordre . . . . .	42
2.3	Évolution en température et champ magnétique d'une anomalie de Schottky électronique et nucléaire . . . . .	45
2.4	Diagramme de phase d'un point critique quantique . . . . .	47
2.5	Diagramme de phase et évolution en température et dopage de la chaleur spécifique et de la résistivité dans le fermion lourd $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ . . . . .	49
2.6	Diagramme de phase récapitulatif de $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . . . . .	50
3.1	Schéma du modèle calorimétrique idéal . . . . .	54
3.2	Schéma du modèle calorimétrique avec découplage thermique de l'échantillon . . . . .	57
3.3	Schéma du modèle calorimétrique avec découplage thermique du chauffage et du thermomètre . . . . .	59
3.4	Schéma du modèle calorimétrique avec effet de diffusivité thermique dans les fils de thermalisation avec le bain . . . . .	61
3.5	Schémas de conception des calorimètres . . . . .	65
3.6	Schéma des éléments constitutifs du calorimètre . . . . .	66
3.7	Comparaison de la capacité thermique des addenda $C_{\text{add}}/T$ et de la conductance thermique $k_i$ de différents calorimètres testés . . . . .	68
3.8	Dépendance en température et champ magnétique de la chaleur spécifique du cuivre et comparaison avec les résultats du NBS . . . . .	75
3.9	Photographies du porte échantillon utilisé en champs intenses . . . . .	77
3.10	Schéma électronique du dispositif de calorimétrie . . . . .	78
4.1	Diagramme de phase de Nd-LSCO, Eu-LSCO et LSCO . . . . .	83
4.2	Dépendance en température de la chaleur spécifique de Eu-LSCO . . . . .	85
4.3	Dépendance en température de la chaleur spécifique électronique de Eu-LSCO et Nd-LSCO . . . . .	87
4.4	Comparaison de la chaleur spécifique des polycristaux et des monocristaux de Nd-LSCO . . . . .	89
4.5	Dépendance en température de la chaleur spécifique des échantillons de Nd-LSCO polycristallins . . . . .	90
4.6	Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique $C_{\text{el}}/T$ de Eu-LSCO et Nd-LSCO . . . . .	92
4.7	Comparaison entre la dépendance en température et en dopage de la chaleur spécifique électronique de Eu-LSCO et Nd-LSCO et la contribution de la singularité de van Hove . . . . .	94
4.8	Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique de LSCO issue de la littérature . . . . .	99
4.9	Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de LSCO $p = 0.25$ . . . . .	101
4.10	Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos échantillons de LSCO supraconducteurs à 2.2 K . . . . .	104



4.11	Dépendance en température de la chaleur spécifique de LSCO en fonction du dopage . . . . .	105
4.12	Comparaison des dépendances en température de $C_{el}/T$ de LSCO et Eu-LSCO . . . . .	107
4.13	Comparaison de la dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique de LSCO à 2 K avec la littérature et la singularité de van Hove de LSCO . . . . .	108
4.14	Comparaison de la dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique $C_{el}/T$ de LSCO à 2 K avec celles de Nd-LSCO et Eu-LSCO ainsi que le coefficient de la loi de puissance de la résistivité en fonction de la température dans LSCO . . . . .	110
4.15	Évolution de la température d'ouverture du pseudogap $T^*$ et de la surface de Fermi de Bi2201 en fonction de la température critique . . . . .	115
4.16	Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos échantillons Bi2201 . . . . .	117
4.17	Anomalie de Schottky dans Bi2201 issue des données de la littérature . . . . .	118
4.18	Dépendance en température de la chaleur spécifique de notre échantillon Bi2201#1 dans l'état normal à 15 T . . . . .	119
4.19	Dépendance en température de la chaleur spécifique de nos cinq échantillons de Bi2201 à forts champs magnétiques . . . . .	121
4.20	Dépendance en température de la chaleur spécifique de Bi2201#2 et Bi2201#3 à différents champs magnétiques . . . . .	122
4.21	Dépendance en température de la chaleur spécifique de Bi2201#3 et comparaison de sa chaleur spécifique électronique avec celle de Eu-LSCO $p = 0.24$ . . . . .	123
4.22	Évolution de $T^*$ et de $C_{el}/T$ à 0.7 K et 2.0 K en fonction de la température critique dans Bi2201 . . . . .	125
4.23	Évolution du nombre de Hall dans l'état normal de Tl2201 et de l'anomalie supraconductrice de Tl2201 en chaleur spécifique . . . . .	129
4.24	Transformée de Fourier des oscillations quantiques dans Tl2201 et dépendance en température de l'amplitude du pic . . . . .	131
4.25	Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos échantillons de Tl2201 . . . . .	134
4.26	Évolution de la chaleur spécifique $C/T$ de Tl2201 en champ nul et comparaison avec la littérature . . . . .	138
4.27	Dépendance en température de la chaleur spécifique de nos échantillons de Tl2201 à 32 T . . . . .	139
4.28	Dépendance en température de la chaleur spécifique électronique de Tl2201 $p = 0.29$ à 32 T . . . . .	141
4.29	Dépendance en dopage de $C_{el}/T$ de Tl2201 déterminée en chaleur spécifique et oscillations quantiques et comparaison avec l'évolution du nombre de Hall . . . . .	143
5.1	Schémas de reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge avec modulations unidirectionnelles et bidirectionnelles . . . . .	149
5.2	Schéma de reconstruction de la surface de Fermi de YBCO par l'ordre de charge et transformée de Fourier des oscillations quantiques de YBCO . . . . .	150
5.3	Schéma de la structure cristalline et diagramme de phases de Hg1201 . . . . .	151

5.4	Oscillations quantiques, transformée de Fourier des oscillations et dépendance en température du pic dans Hg1201 $p = 0.09$ . . . . .	153
5.5	Schémas de reconstruction de la surface de Fermi de YBCO et Hg1201 par l'ordre de charge, basés sur les résultats d'ARPES et de rayons X . . . . .	154
5.6	Courbe d'aimantation de notre échantillon de Hg1201 $p = 0.09$ et diagramme de phase $H - T$ . . . . .	156
5.7	Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de Hg1201 $p = 0.09$ à plusieurs températures et comportement théorique de l'anomalie de Schottky observée . . . . .	158
5.8	Dépendance en température de la chaleur spécifique de Hg1201 $p = 0.09$ dans l'état normal et en champ nul et comparaison avec la littérature . . . . .	160
5.9	Comparaison de $C_{el}/T$ en fonction du dopage et des techniques de mesures dans Hg1201, Tl2201 et YBCO . . . . .	163
5.10	Comparaison de $C_{el}/T$ en fonction du dopage dans Hg1201, Eu-LSCO, Nd-LSCO et LSCO . . . . .	164

# Liste des tableaux

4.1	Récapitulatif des caractéristiques des échantillons de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mesurés	100
4.2	Valeurs approchées de la contribution de l'anomalie de Schottky hyperfine de LSCO . . . . .	102
4.3	Récapitulatif et caractéristiques des échantillons de $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ mesurés . . . . .	116
4.4	Récapitulatif et caractéristiques des échantillons de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ mesurés	132
4.5	Comparaison des paramètres d'ajustement des anomalies de Schottky des échantillons de Tl2201 et des autres composés . . . . .	135
4.6	Valeurs approchées des contributions à la chaleur spécifique dans Tl2201 . .	136
4.7	Comparaison des valeurs de $C_{\text{el}}/T$ obtenues à $H_{\text{c}2}$ et $H_{\text{c}2}/2$ dans différents cuprates . . . . .	137
5.1	Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient de Sommerfeld $\gamma$ en fonction des matériaux et du dopage, dans les différentes phases d'ordres de charge et dans le liquide de Fermi (FL) à fort dopage. . . . .	165

# Introduction

Après la découverte de la supraconductivité en 1911 par Kamerlingh Onnes [1], il a fallu attendre plus de 45 ans pour que la théorie de John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer (théorie BCS) [2] permette d'expliquer le comportement singulier des électrons dans certains métaux, lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une température critique, alors limitée à une vingtaine de kelvins. Découverts en 1986 par Georg Bednorz et Alex Müller [3], les cuprates supraconducteurs détiennent depuis 1993 [4] le record de température critique à pression ambiante à 130 K. Dans ces matériaux, l'origine de la supraconductivité n'est pas compatible avec la théorie BCS et demeure une énigme depuis plus de trente ans. La résolution de cette énigme est d'un intérêt fondamental : déterminer les propriétés électroniques particulières des cuprates afin de découvrir les mécanismes à l'origine de la supraconductivité la plus robuste observée à ce jour (à pression atmosphérique, car de la supraconductivité avec des températures critiques plus élevées a été observée dans des hydrures sous haute pression). Mais l'intérêt de ce champ de recherche s'élève au-delà de cet aspect purement fondamental, puisqu'il permettrait de déterminer les ingrédients clés des hautes températures critiques, d'aiguiller la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs et permettre à long terme d'accéder à la supraconductivité à température ambiante, ce qui simplifierait considérablement toutes les applications actuelles de la supraconductivité (électroaimants, application à l'IRM, magnétométrie, technologies quantiques...) et ouvrirait de nouvelles voies pour le transport et le stockage de l'énergie par exemple.

Pour mieux comprendre les cuprates, il est important d'étudier leur état normal dont émerge la supraconductivité lorsque celle-ci est détruite, par exemple, par l'application de champs magnétiques. En effet, en plus du mécanisme d'appariement, la nature même des porteurs de charge reste mystérieuse. Mais qui dit supraconductivité robuste dit champs critiques élevés. Ainsi, l'étude de l'état normal des cuprates supraconducteurs nécessite souvent l'application de champs magnétiques supérieurs à ceux disponibles dans les laboratoires conventionnels (généralement inférieurs à 18 T) et doit donc être étudié dans des laboratoires spécialisés dans les champs magnétiques intenses. C'est une première difficulté technique pour l'étude de ces systèmes. Une fois leur état normal atteint, les cuprates supraconducteurs se distinguent par un diagramme de phase d'une grande richesse et complexité. En fonction du dopage et de la température, ces matériaux peuvent être isolants, métalliques ou supraconducteurs. À basse température, les cuprates passent d'un isolant magnétique à faible dopage à un métal de type liquide de Fermi à fort dopage. Pour les dopages intermédiaires apparaissent de nombreuses phases exotiques, comme la supraconductivité,

la phase pseudogap, caractérisée par une ouverture de gap partiel dans la densité d'états électroniques, ainsi que des instabilités de charge et de spin.

La compréhension de l'état normal des cuprates passe donc par l'étude des propriétés électroniques de ces différentes phases et par la façon dont elles sont reliées entre elles et avec la supraconductivité. Pour cela, la calorimétrie, technique expérimentale utilisée au cours de cette thèse, est particulièrement utile puisque la chaleur spécifique, en tant que grandeur thermodynamique, est directement sensible aux transitions de phases tout en étant une sonde des excitations collectives, comme celles des électrons. C'est donc un outil de choix pour déterminer la densité d'états électroniques, qui est une des grandeurs principales qui gouvernent les propriétés électroniques des solides. Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude en chaleur spécifique de l'état normal à basse température des cuprates supraconducteurs et sont axés sur deux problématiques principales : l'étude de la transition à l'extrémité de la phase pseudogap au dopage  $p^*$  et l'étude de la surface de Fermi au sein de l'ordre de charge du composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .

Ma thèse s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle entre l'équipe Magnétisme et Supraconductivité de l'Institut Néel à Grenoble et le Département de Physique de l'Université de Sherbrooke. Mes travaux à Grenoble ont été menés sous la direction de Thierry Klein et Christophe Marcenat, dont l'expertise principale est la calorimétrie. Mon projet principal a débuté par la continuation du projet de thèse de Bastien Michon [5] (soutenue en 2017) visant à déterminer les signatures thermodynamiques de la transition à  $p^*$  dans  $\text{Nd}_{0.4}\text{La}_{1.6-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les résultats de l'étude de ces deux composés, dont l'état normal était atteint avec des champs magnétiques inférieurs à 18 T, sont publiés dans la référence [6]. Ma contribution principale à ce projet a été l'étude d'échantillons fortement dopés non supraconducteurs. J'ai ensuite développé le dispositif de mesure afin d'être capable de déterminer la chaleur spécifique jusqu'à 0.3 K en champs intenses jusqu'à 35 T, ce qui a permis d'étudier l'état normal d'autres composés possédant des champs critiques plus élevés. Au cours de nombreuses campagnes de mesures au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble, j'ai étendu l'étude de la transition à  $p^*$  à l'état normal de trois autres cuprates :  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . J'ai également déterminé la densité d'états électroniques au sein de l'ordre de charge de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . À Sherbrooke, j'ai pu bénéficier de l'expertise des mesures de transport du groupe de Louis Taillefer. J'ai eu l'occasion de participer à plusieurs projets, notamment à des campagnes de champs intenses à Nijmegen aux Pays-Bas afin de déterminer l'anisotropie du pouvoir thermoélectrique dans l'ordre de charge de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous pression hydrostatique. J'ai également débuté la conception d'un dispositif de mesure des propriétés de transport électrique et thermoélectrique sous pression uniaxiale. Ces travaux partiels ne sont pas présentés dans cette thèse, qui est axée sur les mesures de chaleur spécifique qui ont constitué la partie principale de mon doctorat et dont une part importante a été réalisée à Sherbrooke, notamment pour la préparation des échantillons, l'analyse des données et l'interprétation des résultats.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante, dans le chapitre 1 je présenterai une revue de la littérature des cuprates supraconducteurs et détaillerai leur diagramme de phase en mettant l'accent sur la phase pseudogap et l'ordre de charge, qui sont au cœur

de mes travaux de doctorat. Dans les chapitres 2 et 3, nous verrons l'aspect théorique de la calorimétrie avec les différentes contributions à la chaleur spécifique et j'expliquerai pourquoi il s'agit d'une sonde de choix, avant de présenter le dispositif expérimental et les travaux qui m'ont permis d'étendre les mesures à basse température aux champs magnétiques intenses. Je présenterai ensuite les projets et résultats principaux de mon doctorat. Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de la transition de la phase pseudogap à  $p^*$ , dans les composés  $\text{Nd}_{0.4}\text{La}_{1.6-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  qui ont constitué le point de départ de cette étude, que j'ai étendue aux systèmes  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ , dont nous discuterons tout au long du chapitre. Finalement, le chapitre 5 portera sur le projet d'étude de la densité d'états électroniques au sein de l'ordre de charge de  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  et j'y présenterai une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus à partir des oscillations quantiques observées dans ce même composé.

## Chapitre 1

# Revue de littérature

### 1.1 Bref historique de la découverte des supraconducteurs

---

La supraconductivité est découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes [1] dans le cadre de ses recherches sur les propriétés de la matière à très basses températures, lorsque celui-ci observe la chute abrupte de la résistivité du mercure en dessous de 4.2 K. Ses travaux lui valent le prix Nobel de 1913. Ce nouvel état de la matière se manifeste par une suppression totale de la résistivité électrique (dans la limite des résolutions expérimentales) en dessous d'une température critique  $T_c$ , qui s'accompagne de l'expulsion du champ magnétique, l'effet Meissner, qui sera observé une vingtaine d'années plus tard [7].

Il faut ensuite attendre 1957 pour qu'une théorie microscopique de la supraconductivité voie le jour sous l'impulsion de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [2]. Dans cette théorie, la supraconductivité est décrite comme la condensation d'un ensemble macroscopique de paires d'électrons appelées paires de Cooper, formées par une interaction attractive médiée par les modes de vibration du réseau, les phonons. Cette condensation des paires de Cooper est une instabilité électronique d'un état métallique, qui ouvre un gap dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (et brise la symétrie de jauge) en dessous de la température critique.

Jusqu'à la fin des années 70, de nombreux métaux et alliages métalliques se révèlent être supraconducteurs et plutôt bien décrits par la théorie BCS. Leurs températures critiques sont relativement basses, la plus haute étant atteinte dans le composé  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , avec une  $T_c$  de 23 K.

L'année 1979 marque un tournant avec la découverte de supraconductivité dans le composé  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [8], un système magnétique de la famille des fermions lourds, dans lesquels les très fortes interactions entre électrons entraînent une renormalisation de leurs masses de plusieurs ordres de grandeur. Ces composés forment la première famille de supraconducteurs non conventionnels, échappant à la description de la théorie BCS et dans lesquels l'appariement des électrons brise une symétrie additionnelle à la symétrie de jauge, qui ne peut pas être réalisée par l'intermédiaire de phonons [9].

Un an plus tard, un nouveau supraconducteur est découvert avec le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous pression, également au voisinage d'un ordre magnétique [10] et qui sera le premier membre d'une nouvelle famille de supraconducteurs non conventionnels, les supraconducteurs organiques.

Puis, en 1986, Bednorz et Müller découvrent la supraconductivité dans des céramiques isolantes à base d'oxyde de cuivre dopées, appelées cuprates supraconducteurs et le record de température critique monte à 30 K dans  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  (LBCO) [3]. L'année d'après, la barre symbolique de la température d'ébullition de l'azote est dépassée avec la découverte de la supraconductivité à 93 K dans le cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) [11] et en 1993 le record de température critique à pression ambiante est atteint dans  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  à plus de 130 K [4] (sous pression, cette valeur augmentera jusqu'à plus de 160 K [12]). Avec ces températures critiques records, les cuprates sont également appelés "supraconducteurs à hautes températures critiques". Cette famille de matériaux n'aura de cesse d'intriguer les physiciens pour plusieurs raisons : pour leurs températures critiques records en fort contraste avec la nature isolante du composé parent non dopé, mais également car ce sont des supraconducteurs non conventionnels. De plus, comme nous allons le voir durant cette thèse, ils possèdent un diagramme de phase extrêmement riche.

Plus récemment, une nouvelle famille de supraconducteurs non conventionnels, les supraconducteurs à base de fer, est découverte avec  $\text{LaO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$  [13]. Dans ces systèmes, la supraconductivité apparaît à proximité d'un ordre magnétique, comme pour les fermions lourds et les supraconducteurs organiques.

Dans les dernières années, un important champ d'étude s'est ouvert dans la recherche de supraconductivité dans des alliages d'hydrogène sous très haute pression. On pourra notamment citer la découverte de supraconductivité conventionnelle jusqu'à 200 K dans  $\text{H}_3\text{S}$  [14] et jusqu'à 250 K dans  $\text{LaH}_{10}$  [15] à 170 GPa, ce qui en fait le supraconducteur avec la plus haute  $T_c$  observée à ce jour.

Aujourd'hui, le terme de supraconducteurs à hautes températures critiques ne désigne donc plus exclusivement les cuprates, mais comme nous allons le voir par la suite, l'intérêt scientifique qu'ils suscitent n'en est pas amoindri. Il reste en effet beaucoup de mystères à résoudre dans ces matériaux pourtant étudiés depuis plus de trente ans.

## 1.2 Structure des cuprates et dopage

---

Avant de présenter le diagramme de phase des cuprates et les différentes problématiques qui lui sont associées, nous allons voir dans cette section les propriétés cristallines et électroniques de la famille des cuprates, ce qui nous permettra d'introduire la notion essentielle de dopage.



### 1.2.1 Structure cristalline

Les cuprates sont des céramiques possédant une structure fortement bidimensionnelle formée par un empilement selon l'axe  $c$  de couches cuivre oxygène  $\text{CuO}_2$  séparées entre elles par des couches intercalaires. Alors que la présence de ces couches  $\text{CuO}_2$  dans le plan  $ab$  est commune à tous les cuprates, les différentes compositions chimiques des couches intercalaires donnent naissance aux différents composés de la famille des cuprates, dont quelques-uns sont représentés en Fig. 1.1. Cette famille de matériaux partage une structure cristallographique qui peut être quadratique ou orthorhombique en fonction des systèmes, avec des dimensions typiques  $a \simeq b \approx 4 \text{ \AA}$  (paramètres du réseau  $\text{CuO}_2$ ), allongée selon la direction d'empilement des couches  $c \approx 10 \text{ \AA}$ .

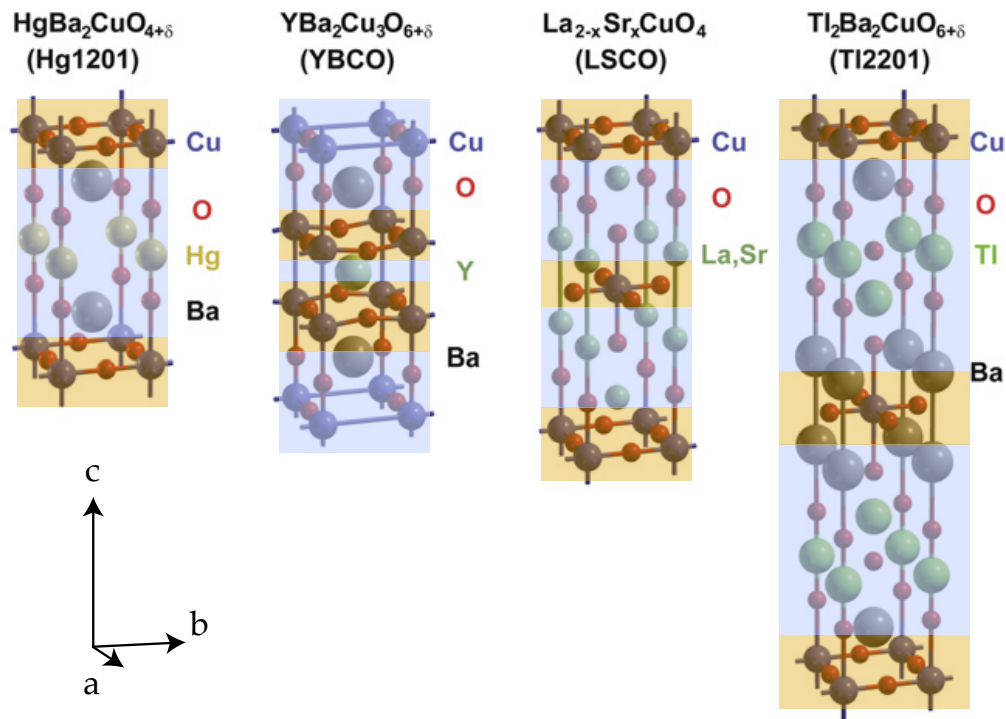


FIGURE 1.1 Mailles conventionnelles représentant la structure cristallographique et la composition chimique des cuprates  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (Hg1201),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Tl2201). Les plans  $\text{CuO}_2$  (en orange) sont séparés par les couches intercalaires (en bleu) de différentes compositions chimiques. Figure adaptée de la référence [16].

On classe généralement les cuprates en fonction du nombre de plans  $\text{CuO}_2$  contenus dans une maille élémentaire (qui contient une formule chimique), aussi appelé nombre de "couches". On parle ainsi de cuprate monocouche pour  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , bicouche pour  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ , tricouche  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , etc. Ces composés sont usuellement désignés par leur formule chimique complète lorsqu'il n'existe que des composés monocouches

comme  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), ou bien en indiquant le premier élément chimique suivi de chiffres qui indiquent les coefficients stœchiométriques des autres éléments chimiques, lorsqu'il existe des composés avec des nombres de couches différents. Par exemple, les composés  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  et  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  sont respectivement désignés par Hg1201, Hg1212 et Hg1223.

Toute la physique des cuprates est étroitement liée à cette structure lamellaire et à la dichotomie entre les plans  $\text{CuO}_2$ , qui nous allons le voir sont responsables des propriétés électroniques des cuprates, et les couches intercalaires qui jouent le rôle de réservoirs de charges et permettent le contrôle du potentiel chimique grâce au processus de dopage que nous allons également détailler.

### 1.2.2 Structure électronique des plans $\text{CuO}_2$

Au sein des plans  $\text{CuO}_2$ , chaque atome de cuivre est relié aux quatre atomes d'oxygène voisins, comme le montre la Fig. 1.2 a). Le cuivre se trouve en forme ionique  $\text{Cu}^{2+}$  de configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^9$  et les oxygènes en forme ionique  $\text{O}^{2-}$  de configuration  $[\text{He}]2s^22p^6$ . Ainsi, les plans  $\text{CuO}_2$  portent chacun une charge négative  $-2e$  et la neutralité électrique de l'ensemble du matériau est maintenue par les couches intercalaires chargées positivement. La dégénérescence entre les cinq niveaux  $3d$  du cuivre est levée par le champ cristallin induit par l'élongation de la maille selon la direction  $c$ . Le niveau de plus haute énergie  $3d_{x^2-y^2}$  contient un seul électron (un trou), les quatre autres niveaux  $d$  sont remplis. Le recouvrement orbital entre ce dernier niveau  $d$  partiellement rempli et les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  remplies des oxygènes voisins donne lieu à une bande spatialement étendue, résultat de l'hybridation de l'orbitale  $3d$  du cuivre et d'une orbitale  $2p$ , qui contient uniquement le trou provenant du cuivre, voir Fig. 1.2 b). Ainsi, en l'absence de répulsion coulombienne, le niveau de plus haute énergie du système est partiellement rempli et les plans  $\text{CuO}_2$  devraient être conducteurs. On s'attendrait donc à ce que les cuprates aient un comportement métallique dans le plan  $ab$ .

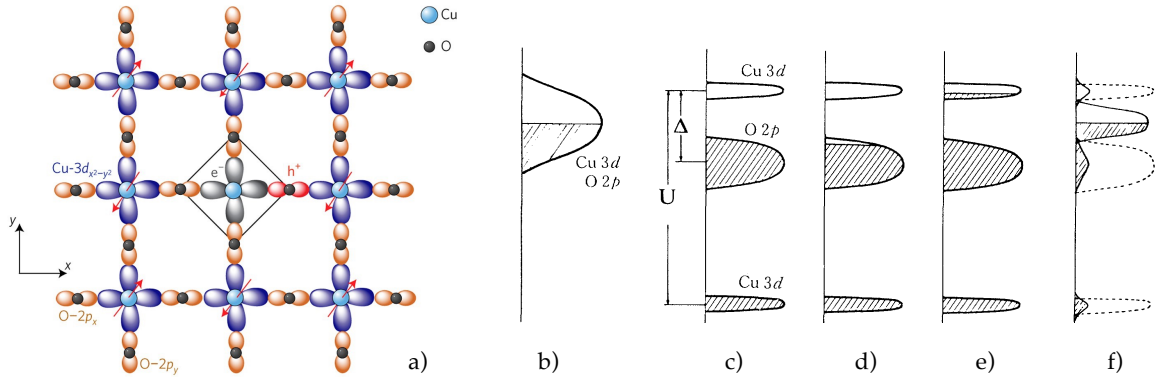


FIGURE 1.2 **a)** Schéma représentant un plan  $\text{CuO}_2$ . Les atomes de cuivre occupent les nœuds d'un réseau carré et sont chacun reliés à quatre atomes d'oxygène par liaisons covalentes entre les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre (bleu) et les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  des oxygènes (jaune). **b)** Schéma de bande des plans  $\text{CuO}_2$  en l'absence d'interaction coulombienne, avec la seule bande issue de l'hybridation des orbitales  $3d$  du cuivre et  $2p$  de l'oxygène, partiellement remplie. **c)** Schéma de bande de l'isolant de transfert de charge après prise en compte de l'interaction coulombienne  $U$ , qui scinde en deux l'orbitale  $3d$  du cuivre et ouvre un gap de transfert de charge  $\Delta$  entre la bande  $2p$  pleine de l'oxygène et la bande de Hubbard supérieure vide. **d)** Dopage en trous de la bande  $2p$  par réduction du potentiel chimique. **e)** Dopage en électron de la bande  $3d$  par augmentation du potentiel chimique. **f)** Effet du dopage au-delà de l'approximation de bandes rigides [17]. Figures issues des références [18, 17].

En réalité, l'interaction coulombienne  $U$  entre les électrons célibataires des atomes de cuivre à demi-remplissage est suffisamment forte pour empêcher la double occupation d'un même site atomique, ce qui a pour effet d'ouvrir un gap dans la bande  $3d_{x^2-y^2}$ . Celle-ci se retrouve scindée en deux sous-bandes : la bande de Hubbard inférieure, qui contient un électron et la bande de Hubbard supérieure qui est vide. Ces deux bandes sont respectivement situées au-dessus et en dessous de la bande  $2p$  de l'oxygène. Cette configuration particulière, qui porte le nom d'isolant de transfert de charge, est un cas particulier d'isolant de Mott dans lequel une bande pleine sépare les deux bandes de Hubbard. Ces deux sous-bandes sont séparées par un intervalle d'énergie égal à l'énergie coulombienne  $U$  et la bande  $2p$  de l'oxygène est séparée de la bande de Hubbard supérieure par une énergie de transfert de charge  $\Delta$ , comme le montre la Fig. 1.2 c).

Ainsi, en présence de l'interaction coulombienne, les corrélations entre les électrons les forcent à se localiser sur les sites du cuivre et donnent naissance à un état isolant, c'est ce qui est observé expérimentalement dans les cuprates non dopés. Nous reviendrons sur ce composé non dopé, aussi appelé composé parent dans la section 1.3.1, pour décrire plus en détail ses propriétés magnétiques.

### 1.2.3 Dopage des cuprates

Maintenant que nous avons vu les propriétés électroniques des cuprates, à savoir celles des plans  $\text{CuO}_2$ , nous allons nous intéresser au reste de ces composés, c'est-à-dire aux couches intercalaires. Du point de vue des propriétés électroniques, les bandes associées aux éléments qui constituent les couches intercalaires se situent loin du niveau de Fermi et sont donc isolantes (sauf dans YBCO où les couches intercalaires présentent des chaînes  $\text{CuO}$  conductrices). Cependant, les plans intercalaires jouent un rôle important dans la physique des cuprates, avec le dopage. Comme nous l'avons vu, les cuprates sont des isolants de Mott pour le cas particulier du composé parent non dopé, décrit en Fig. 1.2 c). Tout l'intérêt des cuprates est que l'on peut les "éloigner" de cette physique de Mott et ainsi modifier l'effet des corrélations électroniques en modifiant la densité de porteurs au sein des plans  $\text{CuO}_2$ . Le changement de la densité de porteurs est effectué par modification de la composition chimique des couches intercalaires, qui modifie le potentiel chimique du système.

Dans une vision simpliste (en supposant que les bandes sont rigides et ne varient pas avec la modification du potentiel chimique), lorsque le potentiel chimique est abaissé, des trous sont créés dans la bande  $2p$  de l'oxygène, ce qui dope le système en trous, comme le montre la Fig. 1.2 d). Inversement, en augmentant le potentiel chimique, on peuple la bande  $3d$  du cuivre et le système est dopé en électrons, voir Fig. 1.2 e). Dans le cas de bandes non rigides, le dopage crée des états intermédiaires entre les orbitales  $3d$  et  $2p$ , voir Fig. 1.2 f) et la référence [17] pour plus de détails, mais cet effet ne change pas le reste de la discussion.

Ces deux méthodes de dopage antagonistes forment les deux familles de cuprates supraconducteurs, dits dopés en électrons et en trous. Bien que les premiers soient également supraconducteurs et partagent une physique (relativement) similaire à celle des cuprates dopés en trous, nous allons exclusivement discuter de la seconde famille, à savoir les supraconducteurs dopés en trous qui sont généralement les plus étudiés, notamment car ils possèdent les températures critiques les plus élevées.

En pratique, il existe plusieurs méthodes pour doper le système en trous. Il est possible de doper par substitution, en remplaçant un élément par un autre de valence plus faible, comme dans  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  où le lanthane  $\text{La}^{3+}$  est substitué par du strontium  $\text{Sr}^{2+}$ . Il est également possible de retirer des électrons des plans  $\text{CuO}_2$  en augmentant la quantité d'oxygène dans les couches intercalaires, par exemple dans le composé  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Il est également possible de combiner les deux méthodes, comme dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201), ce qui peut rendre l'estimation du dopage difficile.

Comme nous allons le voir, les propriétés des cuprates varient radicalement lorsque leur dopage est modifié. Un effort de recherche considérable est mené depuis leur découverte afin de déterminer leur diagramme de phase, que nous allons voir dans la prochaine section.

### 1.3 Diagramme de phase des cuprates

Jusqu'à présent, nous avons seulement évoqué le composé parent à dopage nul et nous avons vu qu'il s'agissait d'un isolant. Nous avons également mentionné que les cuprates dopés en trous s'avèrent être les supraconducteurs les plus robustes (à pression ambiante). Comment une telle différence peut-elle apparaître par simple substitution chimique ? C'est la question à laquelle de nombreux physiciens ont essayé d'apporter des réponses au cours des trente dernières années.

Cette question est d'autant plus complexe que la supraconductivité est loin d'être la seule inconnue du problème. Comme l'illustre le diagramme de phase dopage - température des cuprates, représenté en Fig. 1.3, l'isolant de Mott antiferromagnétique (AF) et la phase supraconductrice ne représentent qu'une (petite) partie des différents états électroniques qui apparaissent lorsque les cuprates sont dopés en trous.

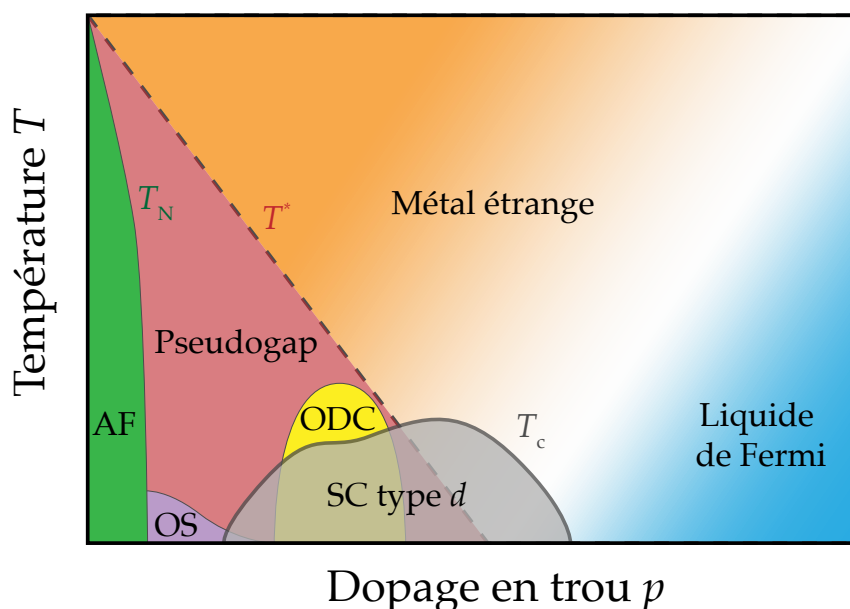


FIGURE 1.3 Diagramme de phase dopage - température schématisé des cuprates, description des différentes phases dans le texte.

Dans cette section, nous allons passer en revue les différentes parties de ce diagramme de phase.

Nous commencerons par les deux phases antagonistes (et comprises) qui occupent les dopages extrêmes : l'isolant de Mott AF situé à faible dopage en dessous d'une température  $T_N$  (en vert sur le diagramme de phase), dont nous avons vu l'origine et que nous détaillerons davantage, puis nous présenterons le liquide de Fermi métallique qui se situe dans la région fortement dopée (en bleu).

Ensuite, nous verrons les phases plus exotiques qui occupent toute la région des dopages intermédiaires. Nous parlerons bien entendu de la phase supraconductrice (en gris) dont la température critique  $T_c$  forme un dôme; de la phase pseudogap (en rouge), qui s'étend de l'ordre magnétique jusqu'à l'intérieur du dôme supraconducteur; puis du métal étrange (en orange) qui apparaît dans un cône au-dessus du dôme supraconducteur. Le pseudogap et le métal étrange seront au cœur de l'étude sur la transition pseudogap présentée dans le chapitre 4. Enfin, nous finirons par présenter la région d'ordre de charge (en jaune) qui se situe à l'intérieur de la phase pseudogap et qui sera l'objet du projet d'étude du composé Hg1201 présenté dans le chapitre 5. Il existe également différentes instabilités de spin entre l'isolant de Mott et la fin de la phase pseudogap (en violet). Comme mes travaux de doctorat ne portent pas sur l'étude de cette phase, je renvoie à la description détaillée qui se trouve dans la thèse de Mehdi Frachet [19]. Nous en reparlerons brièvement lorsque nous discuterons des théories de la phase pseudogap, puisque ces instabilités de spin pourraient y jouer un rôle.

Alors que tous les cuprates partagent une structure commune (les plans  $\text{CuO}_2$ ), tous les membres de cette grande famille ont leurs propres particularités, défauts et avantages vis-à-vis de certaines techniques expérimentales. On notera par exemple que seul le composé LSCO peut être dopé sur l'ensemble du diagramme de phase, que YBCO et Hg1201 ne peuvent pas être fortement dopés et qu'il est difficile d'avoir de faibles dopages dans Tl2201 et Bi2201. Les composés dopés par ajout d'oxygène (Hg1201, Tl2201, YBCO) sont généralement plus propres que les systèmes dopés par substitution chimique (LSCO, Bi2201) et sont donc les candidats idéaux pour les mesures d'oscillations quantiques, tandis que les composés à base de bismuth sont plébiscités par les sondes de surface et de spectroscopie pour leur facilité de clivage. Ainsi, l'une des difficultés du domaine est de déterminer quelles sont les propriétés génériques des cuprates et non des propriétés particulières de tel ou tel composé. Nous essayerons de fournir une description générale des différentes régions du diagramme de phase dans les sections suivantes, les particularités des différents composés étudiés seront présentées dans les prochains chapitres.

### 1.3.1 Dopages extrêmes : isolant de Mott et liquide de Fermi

Tout d'abord, nous allons présenter les régions comprises du diagramme de phase. Elles se limitent aux dopages extrêmes : l'isolant de Mott AF à dopage faible et le métal de type liquide de Fermi à très fort dopage.

#### Le composé parent : isolant de Mott antiferromagnétique

Le composé parent dont nous avons présenté la structure électronique peut être représenté par un modèle de Hubbard avec interactions aux plus proches voisins, dans lequel les électrons sont situés sur les sites de cuivre du réseau carré des plans  $\text{CuO}_2$ . Le hamiltonien de ce modèle est :

$$\hat{H} = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + h.c. \quad (1.1)$$

Le premier terme traduit la présence de l'énergie coulombienne  $U$  nécessaire pour occuper doublement un même site atomique. C'est ce terme qui est à l'origine du gap entre les bandes de Hubbard que nous avons vu dans la section 1.2.2. Le deuxième terme traduit l'amplitude de probabilité qu'un porteur a de se déplacer d'un site à l'autre, donnée par le paramètre de saut  $t$ , c'est donc le terme d'énergie cinétique.

À demi-remplissage, cet hamiltonien traduit la compétition entre le terme coulombien, qui tend à localiser les électrons sur les sites atomiques et le terme cinétique qui tend à les délocaliser. Dans le cas des cuprates, la répulsion coulombienne l'emporte et l'état fondamental du composé non dopé contient un trou de spin  $S = 1/2$  localisé sur chaque atome de cuivre.

Le recouvrement entre les orbitales du cuivre et celles des atomes d'oxygène donne lieu à une interaction magnétique de super-échange entre les spins plus proches voisins qui favorise un état fondamental AF à longue portée, qui s'établit en dessous d'une température de Néel  $T_N$ , proche de la température ambiante à dopage nul. Les spins ont une orientation alternée entre sites voisins, l'ordre est donc caractérisé par un vecteur  $(\pi, \pi)$  du réseau réciproque, qui traduit le changement de l'invariance du système par translation par rapport à celle du réseau cristallin.

Comme nous l'avons vu précédemment, doper en trous est équivalent à retirer des électrons des orbitales  $2p$  des oxygènes, qui sont répartis autour de chaque atome de cuivre. Le dopage en trous permet donc d'écranter la charge et le spin de l'électron présent sur le site de cuivre, ce qui revient à le faire disparaître.

Doper en trous l'isolant de Mott équivaut donc à retirer des électrons du demi-remplissage et à supprimer certaines interactions magnétiques entre plus proches voisins. Comme chaque électron retiré autorise le déplacement de ses quatre voisins et détruit quatre liens magnétiques, le dopage en trous affaiblit considérablement l'isolant et l'ordre magnétique, ce qui se traduit par une rapide diminution de  $T_N$  avec le dopage. L'ordre AF est totalement supprimé ( $T_N = 0$ ) pour un dopage de l'ordre de quelques pour cent, ce qui est illustré par la faible extension en dopage de l'ordre AF représenté sur la Fig. 1.3.

L'isolant de Mott dopé en trous et l'équilibre entre le couplage magnétique et l'énergie cinétique sont donc les points de départ de la physique des cuprates [20]. Avant de discuter des phases exotiques qui émergent dans la zone de dopage intermédiaire où aucun des deux termes du hamiltonien ne prédomine, nous allons voir le cas des forts dopages, lorsque la mobilité des porteurs est rendue possible par la présence de nombreux sites inoccupés.

### Fort dopage : le liquide de Fermi

Tournons-nous maintenant vers le cas des cuprates fortement dopés. Comme nous venons de le voir, les fortes corrélations électroniques présentes à demi-remplissage donnent lieu à une localisation des porteurs de charge dans un isolant de Mott. Le dopage en trous entraîne la disparition de l'ordre magnétique et favorise le terme cinétique du hamiltonien au détriment du terme coulombien. Ainsi, d'après la structure de bandes des cuprates, visible en Fig. 1.2, on s'attendrait au-delà d'un certain dopage en trous, à ce que le potentiel chimique



soit suffisamment abaissé pour qu'une des bandes inférieures soit partiellement remplie, ce qui mènerait à un comportement métallique. En d'autres termes, le dopage en trous permettrait, par diminution du nombre d'électrons, de réduire les effets des corrélations électroniques et ainsi fluidifier le transport électronique dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Expérimentalement, ce comportement métallique à haut dopage a été suggéré très tôt par la dépendance en température de la résistivité électrique dans le composé  $\text{Ti2201}$  [21]. Dans un métal à basse température, la diffusion inélastique entre les porteurs de charge donne à la résistivité électrique un comportement quadratique en température  $\rho(T) \sim T^2$ , caractéristique d'un liquide de Fermi. Pour les plus forts dopages, la résistivité électrique de  $\text{Ti2201}$  s'est révélée en accord avec cette dépendance en température, ce qui suggère qu'à forts dopages, les quasi-particules responsables du transport électrique se comportent comme des électrons ou des trous, les excitations standards de la description du liquide de Fermi.

Cette hypothèse d'état métallique à haut dopage a été confirmée dix ans plus tard, grâce aux comparaisons de la conductivité thermique et électrique à basse température, qui ont permis de vérifier la loi de Wiedemann-Franz (WF) dans  $\text{Ti2201}$  [22]. Cette loi stipule que dans un liquide de Fermi à basse température, les mêmes quasi-particules de charge  $e$  sont responsables du transport de chaleur et de charge. Ainsi, la conductivité thermique  $\kappa$  est directement reliée à la conductivité électrique  $\sigma$  par  $\frac{\kappa}{T} = \sigma L_0$ , où  $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$  est la constante de Lorenz.

Dès lors, il semblait évident que ce n'étaient pas les fortes corrélations électroniques qui donnent naissance à l'isolant de Mott dans le composé parent qui dictaient les propriétés du système à fort dopage (elles restent néanmoins importantes, il s'agit d'un métal "corrélé"). S'agissant d'un métal, ses propriétés devaient être déterminées par sa structure de bandes et sa surface de Fermi (SF).

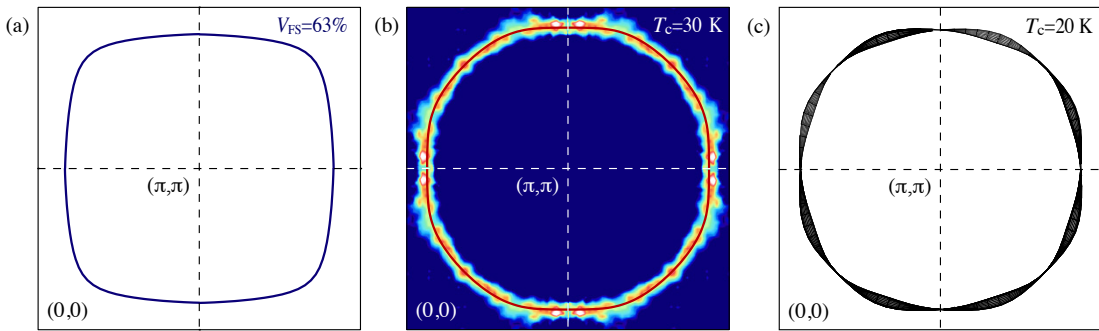


FIGURE 1.4 **a)** Surface de Fermi de  $\text{Ti2201}$  déterminée à partir de sa structure de bandes, à un dopage ajusté pour que l'aire de la SF corresponde à 63 % de la PZB. **b)** Surface de Fermi d'un échantillon  $\text{Ti2201}$  avec une température critique de 30 K, déterminée en ARPES [23], illustrant une poche centrée en  $(\pi, \pi)$  couvrant 63 % de la PZB. **c)** Surface de Fermi d'un échantillon  $\text{Ti2201}$  avec une température critique de 20 K, déterminée en ADMR [24]. Figure issue de la référence [25].



La SF attendue d'après la structure de bandes des cuprates à dopages suffisamment élevés est une grande poche de trous centrée en  $M = (\pi, \pi)$  et occupant plus de la moitié de la première zone de Brillouin (PZB). Celle du composé Tl2201, déterminée à partir de sa structure de bandes [26] est représentée en Fig. 1.4 a). La grande majorité des données expérimentales sur la SF des cuprates à fort dopage nous provient d'observations sur le composé Tl2201, car il s'agit d'un des rares cuprates à pouvoir être synthétisé à des valeurs de dopage suffisamment élevées, tout en étant suffisamment propre pour que les mesures ci-dessous aient été réalisées.

La première indication expérimentale d'une telle surface de Fermi nous provient de mesures de Magnéto-Résistance Résolue en Angle (ADMR) [24] dans laquelle la résistance électrique le long de l'axe  $c$  est mesurée en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $c$ . Bien que cette technique ne permette pas de déterminer directement la SF, elle permet de vérifier si une structure de bandes est capable de décrire le comportement de la magnétorésistance avec l'angle du champ appliqué. Cette étude a permis de confirmer que la surface de Fermi à fort dopage dans Tl2201 était en accord avec les calculs de structure de bandes, comme le montre la Fig. 1.4 c).

Plus tard, ce sont des mesures de Spectroscopie Photoélectronique Résolue en Angle (ARPES) (qui permet de déterminer la présence de quasi-particules en fonction du vecteur d'onde et de l'énergie) qui ont permis de visualiser la SF du même composé et de confirmer que la SF était bien similaire à celle obtenue par les calculs de bande et les mesures d'ADMR [23, 25]. La comparaison entre la SF obtenue grâce à la structure de bandes de Tl2201 et avec les mesures d'ADMR et d'ARPES est représentée dans la Fig. 1.4.

Le caractère liquide de Fermi de cette grosse poche fut ultimement confirmé par l'observation d'Oscillations Quantiques (OQ) en résistivité (Shubnikov-de Haas) et en aimantation (de Haas-van Alphen) [27, 28] dont les fréquences d'oscillations aux alentours de 18 kT (directement proportionnelle à l'aire de la SF), correspondent à une SF couvrant environ 65 % de la PZB, en excellent accord avec l'ARPES et l'ADMR. L'aire de la surface de Fermi est directement reliée à la densité de porteurs  $n$  par le théorème de Luttinger, ce qui a permis de confirmer la densité de porteurs par atome de cuivre initialement déterminée par effet Hall [29]. À fort dopage, la densité de porteurs vaut simplement  $n = 1 + p$  et la résistance de Hall est positive, ce qui indique des porteurs de charge de type trous. Ces porteurs proviennent du trou initial du système non dopé à demi-remplissage, plus  $p$  trous provenant du dopage.

Bien que la majorité des signatures du liquide de Fermi à fort dopage provienne d'études sur le composé Tl2201, il est accepté que ce comportement est universel. Ceci est notamment supporté par la vérification de la loi de WF dans LSCO à  $p = 0.33$ , où la résistivité est purement quadratique en température [30], ainsi que les nombreuses mesures d'effet Hall qui ont établi que la densité de porteurs dans de nombreux systèmes est également égale à  $n = 1 + p$  à fort dopage [31, 32, 33].

La dépendance en température de l'amplitude des OQ permet de déterminer la masse effective  $m^*$  des porteurs de charge et d'accéder à la chaleur spécifique électronique via le coefficient de Sommerfeld. Celui-ci vaut  $\gamma \approx 5 - 8 \text{ mJ/mol K}^2$  dans Tl2201, en accord avec les mesures de calorimétrie différentielle à haute température qui donnent  $\gamma \approx 6.5 \text{ mJ/mol K}^2$

[34] dans Tl2201 et  $\gamma \approx 6.9 \text{ mJ/mol K}^2$  [30] dans LSCO, une valeur qui semble donc universelle pour les forts dopages.

Cependant, la SF de Tl2201 fait office d'exception parmi les cuprates, car en dehors de la modification de sa taille avec le dopage, celle-ci ne subit pas de changement majeur sur une très grande gamme de dopage. Comme nous pouvons le voir sur la structure de bandes schématisée des cuprates représentée en Fig. 1.5, la SF consiste en une poche de trous centrée en  $M = (\pi, \pi)$  uniquement lorsque le potentiel chimique est suffisamment élevé, ou de manière équivalente, lorsque le dopage est suffisamment faible.

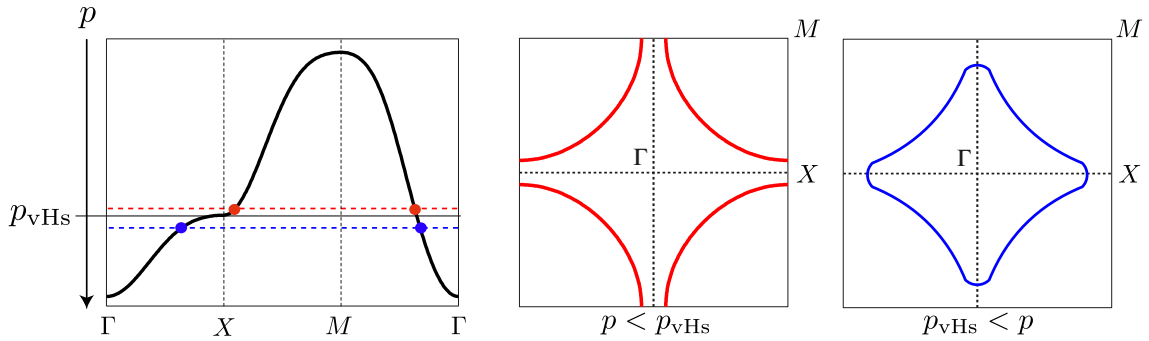


FIGURE 1.5 Structure de bandes schématisée des cuprates (gauche), l'axe de gauche illustre le déplacement du potentiel chimique avec le dopage et illustre le point de van Hove en  $X$  à  $p = p_{vHs}$ , où la surface de Fermi (représentée dans la PZB au centre et à droite) constituée d'une poche de trous centrée en  $M = (\pi, \pi)$  pour  $p < p_{vHs}$  (rouge), se transforme en une poche d'électrons centrée en  $\Gamma$  pour  $p_{vHs} < p$  (bleu). Figure adaptée de la référence [35].

Avec l'augmentation du dopage (diminution du potentiel chimique), la structure de bandes passe un point de selle en  $M$  pour un dopage  $p_{vHs}$  pour lequel la surface de Fermi change de topologie (transition de Lifshitz), pour devenir une poche d'électrons en forme d'étoile centrée en  $\Gamma = (0, 0)$ . La valeur de  $p_{vHs}$  varie en fonction des structures de bandes des différents composés. Pour Tl2201,  $p_{vHs} > 0.5$  [33], une valeur de dopage qui n'est pas accessible en pratique, tandis que pour d'autres systèmes comme Bi2201,  $\text{Nd}_{0.4}\text{La}_{1.6-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Nd-LSCO),  $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (Eu-LSCO) et LSCO,  $p_{vHs}$  se trouve au beau milieu de la zone de dopage intermédiaire [36, 37, 38]. Ceci ne facilite pas la compréhension des signatures expérimentales des différentes phases, car ce changement de topologie de la SF va jouer un rôle non seulement dans les mesures de chaleur spécifique comme nous allons le voir dans le chapitre 2, mais également dans la physique du pseudogap, dont nous allons parler d'ici peu.

### 1.3.2 Phases exotiques aux dopages intermédiaires

Les deux phases que nous venons de voir se comprennent intuitivement en considérant l'évolution des corrélations électroniques de l'isolant de Mott en fonction du dopage. Il s'agit

en fait des deux seules phases comprises du diagramme de phase qui font consensus au sein de la communauté. Nous allons présenter dans la section suivante les phases exotiques qui apparaissent pour les dopages intermédiaires, à savoir la supraconductivité, le pseudogap, le métal étrange ainsi que les différents ordres électroniques qui font la richesse et la complexité des cuprates dopés en trous.

### Supraconductivité de type d

Commençons par la phase qui a forgé la notoriété des cuprates, c'est-à-dire la phase supraconductrice. Celle-ci apparaît peu après la suppression de l'ordre AF, à environ  $p \approx 0.05$  et disparaît au-delà de  $p \approx 0.27$ . Entre ces deux dopages, la température critique suit dans une bonne approximation la loi quadratique suivante, appelée loi de Tallon :

$$T_c \approx T_c^{\max}(1 - 82.6(p - 0.16)^2). \quad (1.2)$$

Comme le montre la Fig. 1.3, la phase supraconductrice prend donc une forme de dôme dans le diagramme de phase température-dopage et la température critique atteint une valeur maximale pour un dopage  $p \sim 0.16$  appelé dopage optimal. On classifie conventionnellement un échantillon de sous-dopé ou surdopé si son dopage est respectivement inférieur ou supérieur au dopage optimal. La valeur maximale de la température critique  $T_c^{\max}$  varie d'un matériau à un autre et notamment en fonction du nombre de plans par cellule unité. Par exemple,  $T_c^{\max}$  vaut environ 40 K pour LSCO et Bi2201, environ 90 K pour YBCO, Tl2201 et Hg1201 et augmente systématiquement avec le nombre de couches jusqu'à un maximum supérieur à 130 K dans HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> [4]. En réalité, la dépendance de la température critique en fonction du dopage dévie de la loi simpliste de Tallon en fonction des matériaux (nous verrons notamment que Tl2201 est supraconducteur au-delà de  $p = 0.3$ ). De plus, le dôme supraconducteur montre généralement une inflexion dans la région sous-dopée aux alentours de  $p \approx 0.12$  qui est associée à la présence d'un ordre de charge en compétition avec la supraconductivité, dont nous allons discuter plus tard dans ce chapitre.

En plus de sa robustesse exceptionnelle, la phase supraconductrice des cuprates intrigue par sa nature non conventionnelle. Pour rappel, la supraconductivité conventionnelle est décrite dans la théorie BCS par l'appariement en paire de Cooper de deux électrons de vecteurs d'ondes et de spins opposés par l'échange d'un boson virtuel, qui s'avère être un phonon dans les supraconducteurs conventionnels. Ces paires forment ensuite un état cohérent macroscopique, dont la phase de la fonction d'onde est fixée, qui brise la symétrie de jauge (symétrie de choix de phase) et ouvre un gap isotrope (de type *s*) d'amplitude  $\Delta$  au niveau de Fermi, comme l'illustre la Fig. 1.6 a). Est dite non conventionnelle toute phase supraconductrice dont le gap brise une symétrie additionnelle du système et dont l'appariement des paires ne peut donc pas être expliqué par de simples phonons.

Dans les cuprates, des mesures de la dépendance angulaire du gap supraconducteur en ARPES ont montré que celui-ci est maximal dans les directions  $\Gamma - X$  (le long des liaisons Cu-O, ce que l'on appelle la direction anti-nodale) et diminue continuellement en se rapprochant de la direction  $\Gamma - M$  [39] (dans la direction Cu-Cu, ce que l'on appelle la direction nodale) jusqu'à s'y annuler. On dit que le gap y présente un nœud. La présence de nœuds dans le

gap a été confirmée par un large éventail de techniques [40], telles que la chaleur spécifique (voir chapitre 2), le transport thermique [41] et les mesures de longueur de pénétration [42].

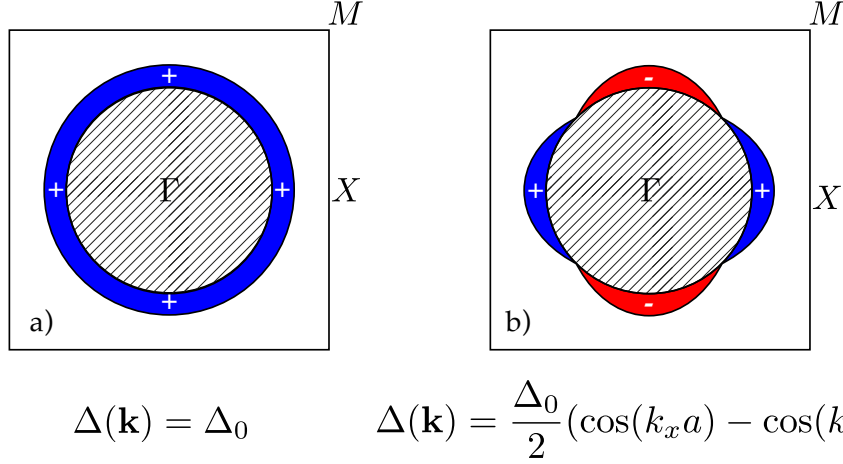


FIGURE 1.6 Dépendance angulaire du gap supraconducteur autour d'une surface de Fermi (zone hachurée) dans une première zone de Brillouin carrée ( $\Gamma = (0,0)$ ,  $X = (\pi,0)$  et  $M = (\pi,\pi)$ ). a) Dans le cas isotrope caractéristique d'un gap supraconducteur de type s. b) Dans le cas d'un gap supraconducteur de type d où le gap change de signe.

La symétrie du gap a été établie pour de bon grâce à l'effet Josephson dans YBCO, qui a permis de déterminer que la phase du gap supraconducteur selon les directions  $(0, \pi)$  et  $(\pi, 0)$  sont opposées [43, 44]. Compte tenu de l'anisotropie du gap, ce changement de signe impose que la symétrie du gap est la même que celle des orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , voir Fig. 1.6 b) :

$$\Delta(k_x, k_y) = \frac{\Delta_0}{2} (\cos(k_x a) - \cos(k_y a)). \quad (1.3)$$

Les cuprates sont donc des supraconducteurs non conventionnels de type d. En plus de la symétrie de jauge, la symétrie de rotation de  $\pi/2$  des plans  $\text{CuO}_2$  est brisée lors de la transition vers l'état supraconducteur. Un appariement des paires de Cooper via des phonons ne peut pas expliquer cette brisure additionnelle de symétrie. À ce jour, la question du mécanisme responsable de l'appariement des électrons, des températures critiques records ainsi que de la symétrie du gap reste ouverte, bien que la piste d'un appariement d'origine magnétique soit avancée [45, 46], comme dans le cas des fermions lourds [47] (notons toutefois que la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur dans les cuprates fait consensus).

Tout comme les propriétés de la supraconductivité dans les métaux sont étroitement liées à celles de la phase "normale" (non supraconductrice) métallique, la compréhension des mécanismes responsables de la supraconductivité dans les cuprates passe par la connaissance de l'état normal qui lui donne naissance. Comme les échelles d'énergie du gap

supraconducteur des cuprates sont considérablement plus élevées que celles des supraconducteurs conventionnels (dizaines de meV pour les cuprates contre des fractions de meV pour l'aluminium par exemple), la destruction de la supraconductivité par l'application d'un champ magnétique supérieur à leurs champs critiques  $H_{c2}$  nécessite d'appliquer des champs magnétiques dépassant la valeur impressionnante de 150 T [48] ! Cette difficulté technique (les champs accessibles les plus élevés sont de l'ordre de 45 T en continu et 100 T en champ pulsé) s'ajoute à la complexité de l'état normal des cuprates, que nous allons voir dans les parties suivantes.

### La phase pseudogap et le métal étrange

Supraconductivité mise à part, la principale énigme du diagramme de phase des cuprates demeure la phase pseudogap, région qui s'étend de l'isolant de Mott jusqu'à l'intérieur de la phase supraconductrice. Son origine physique et sa nature même en tant que phase est débattue (bien que nous utiliserons le terme "phase pseudogap" pour indiquer la partie du diagramme de phase où le pseudogap est présent). Comme le montre la Fig. 1.3, la phase pseudogap apparaît en dessous d'une température  $T^*$ , qui est approximativement égale à la température de Néel de l'ordre AF à dopage nul, puis diminue avec le dopage jusqu'à s'annuler au sein de la phase supraconductrice à un dopage  $p^*$  qui varie d'un système à un autre. La région du diagramme de phase au-dessus de  $p^*$  est caractérisée par une zone métallique "étrange" tout aussi mystérieuse que le pseudogap, qui possède des propriétés de transport inhabituelles.

Dans cette section, nous discuterons des principales signatures expérimentales de la phase pseudogap et du métal étrange, notamment pour motiver le projet portant sur l'étude de la chaleur spécifique au voisinage de  $p^*$  discuté dans le chapitre 4. Puis, nous discuterons brièvement des principaux scénarios proposés sur l'origine du pseudogap et son lien avec le métal étrange et la supraconductivité.

**Signatures expérimentales de la phase pseudogap** À ce jour, il existe une multitude de signatures de la phase pseudogap. Ici, nous nous cantonnerons aux preuves expérimentales historiques, à savoir les signatures en résonance magnétique nucléaire, en spectroscopie et en transport, puis nous présenterons les mesures de chaleur spécifique en lien avec le chapitre 4.

**RMN : Perte de densité d'états électroniques en dessous de  $T^*$**  Les premières signatures de la phase pseudogap ont été obtenues avec des mesures de temps de relaxation spin-réseau [49] et de la susceptibilité de spin [50] en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans YBCO. Le Knight *shift*, déterminé via la susceptibilité de spin, est directement relié à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, et dans un métal ordinaire, il est quasi indépendant de la température. Dans Bi2201 à haute température, le Knight *shift*, montré en Fig. 1.7 a), ainsi que le temps de relaxation sont indépendants de la température, puis en dessous d'une température  $T^*$ , ces deux grandeurs chutent lorsque la température est abaissée. La valeur de la température  $T^*$  ainsi que l'amplitude de la chute du Knight

*shift* diminuent avec le dopage, jusqu'à une valeur  $p^*$  au-dessus de laquelle le système se comporte comme un métal sur toute la gamme de température.

Ces résultats, ainsi que ceux d'autres études dans différents cuprates [51, 52, 53] ont mis en évidence une diminution progressive de la densité d'états électroniques en dessous d'une température  $T^*$ , principalement dans la partie sous-dopée du diagramme de phase. Au moment de leur découverte, l'origine de cette diminution était incertaine, et il aura fallu attendre la détermination de la dispersion électronique en dessous de  $T^*$  en ARPES [54] afin de comprendre l'origine de la chute de la densité d'états électroniques observée en RMN.

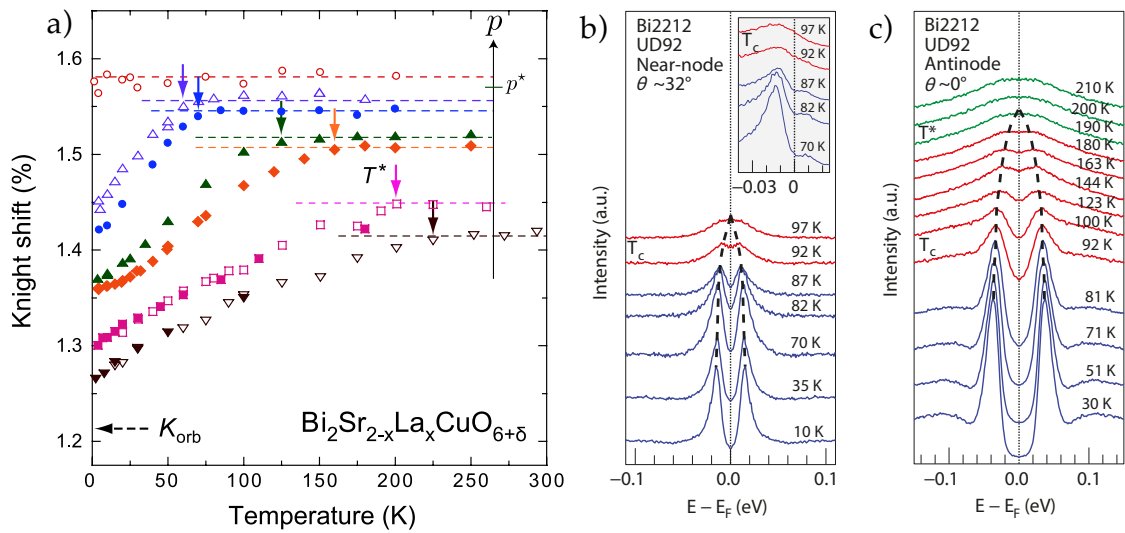


FIGURE 1.7 a) Dépendance en température du Knight *shift* dans Bi2201 à plusieurs dopages (axe interne). Pour  $p > p^*$  le Knight *shift* est indépendant de la température. Pour  $p < p^*$  le Knight *shift* chute en dessous d'une température  $T^*$  dépendante du dopage suite à l'ouverture du pseudogap, symbolisée par les flèches de couleurs.  $K_{orb}$  indique la contribution due à la susceptibilité magnétique orbitale, non affectée par le pseudogap. b) et c) Dépendance en énergie des spectres d'ARPES d'un échantillon de Bi2212 sous-dopé avec  $T_c = 92$  K à différentes températures, dans deux directions du réseau réciproque : b) proche de la direction nodale, montrant un gap supraconducteur en dessous de la température critique (courbes bleues) qui se referme rapidement au-dessus (courbes rouges) de  $T_c$ ; c) dans la direction anti-nodale, le gap supraconducteur ouvert en dessous de  $T_c$  (courbes bleues) qui évolue en un gap partiel qui perdure sur une gamme de température  $T_c < T < T^*$  (courbes rouges) avant de se fermer totalement au-delà de  $T^*$ . Figures issues et adaptées des références [53, 35].

**ARPES : ouverture d'un gap partiel dans la région anti-nodale** Nous avons vu précédemment dans la section 1.3.2 que les spectres d'ARPES identifient clairement un gap de type  $d$  associé à la phase supraconductrice en dessous de  $T_c$ . On s'attendrait naïvement à ce qu'au-dessus de la température critique, ce gap se referme et que l'on retrouve une surface de Fermi similaire à celle présentée dans le cas du liquide de Fermi de la section 1.3.1.



De nombreuses mesures d'ARPES dans différents composés [54, 55, 56, 35] ont mis en évidence une gamme de température  $T_c < T < T^*$  où une partie de la surface de Fermi semble gappée en absence de supraconductivité. Autrement dit, le poids spectral dans certaines directions de l'espace réciproque dans l'état normal est très faible en dessous de  $T^*$ . Cette réduction du poids spectral dans l'état normal possède la même symétrie que celle du gap supraconducteur : elle est maximale aux anti-nœuds et s'annule en s'approchant des directions nodales. Ce comportement est visible dans les panneaux b) et c) de la Fig. 1.7, qui montrent l'évolution du poids spectral de Bi2212 dans ces deux régions en fonction de la température. La transition à  $T^*$  s'apparente donc à l'ouverture d'un gap "partiel" au niveau de Fermi à l'origine du nom de "pseudogap".

La suppression d'une partie de la surface de Fermi suite à l'ouverture du pseudogap est à l'origine de la réduction de la densité d'états électroniques observée en RMN. En revanche, la nature exacte de la SF au sein de cette phase reste débattue [57] : s'agit-il uniquement d'une perte de poids spectral dans la région nodale, ne laissant de la grande surface de Fermi à fort dopage que de petites portions déconnectées appelées arcs de Fermi [55] ? Si oui, quel phénomène est à l'origine de la disparition du poids spectral aux anti-nœuds ? S'agit-il d'une reconstruction de la SF observée à fort dopage laissant certaines régions du réseau réciproque gappées ? Si oui, quel est le processus à l'origine de cette reconstruction ? Nous reviendrons sur ces questions après avoir présenté les signatures en transport.

### **Transport : métal étrange, chute de la densité de porteurs et loi de Wiedemann-Franz**

Tout comme en RMN et en ARPES, les mesures de transport ont un comportement singulier dans la zone de dopage intermédiaire au voisinage du dôme supraconducteur, mais contrairement à celles-ci, ce comportement n'est pas uniquement dû à la présence du pseudogap.

Au vu de ses propriétés de transport électrique, avec une résistivité finie et croissante avec la température, le régime au-dessus du dôme supraconducteur a rapidement été considéré comme métallique. Cependant, il ne s'agit pas d'un liquide de Fermi, car contrairement au régime de fort dopage, la résistivité dans cette région n'est pas quadratique en température. Celle-ci suit une loi  $\rho \sim T^\alpha$  où  $\alpha$  dépend à la fois de la température et du dopage [58] et prend des valeurs proches de l'unité dans un éventail au-dessus du dôme supraconducteur, comme le montre la Fig. 1.8 a) qui illustre l'évolution du coefficient  $\alpha$  dans LSCO [58]. Cette dépendance en température est attribuée à un taux de diffusion inhabituel [59], qui est à l'origine du nom de métal "étrange" que porte cette partie du diagramme de phase, voir Fig. 1.3. Ce comportement de la résistivité avec la température rappelle fortement celui observé à proximité de points critiques quantiques magnétiques [60] (dont nous discuterons dans le chapitre 2), ce qui laisse penser que le métal étrange pourrait être causé par la présence d'un point critique quantique au sein du dôme supraconducteur.

Les premières études de résistivité dans l'état normal ont mis en évidence qu'à dopage suffisamment faible, la résistivité cesse d'être linéaire en dessous d'une certaine température qui diminue avec l'augmentation du dopage [61, 62], comme le montre la Fig. 1.8 b). Cette déviation du comportement linéaire, qui se traduit par une forte augmentation de la résistivité à basse température dans LSCO, fut initialement attribuée à une transition entre

le métal étrange et un état isolant [62].

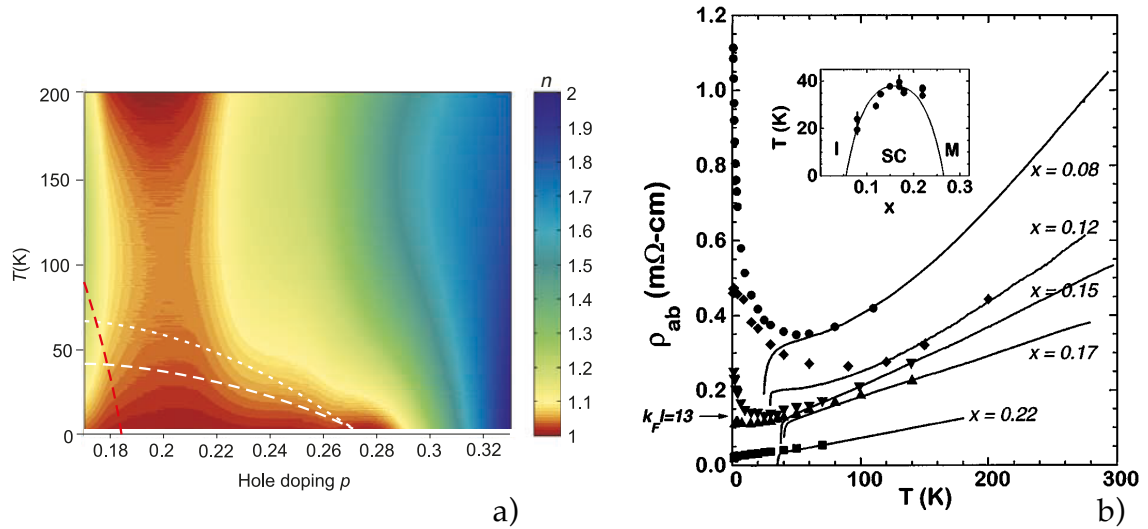


FIGURE 1.8 a) Évolution du coefficient de la loi de puissance  $\alpha$  de la résistivité  $\rho \sim T^\alpha$  en fonction de la température et du dopage dans l'état normal de LSCO. b) Dépendance en température de la résistivité dans le plan à différents dopages dans LSCO, les symboles représentent les mesures dans l'état normal à fort champ magnétique. À  $p = x = 0.22$ , la résistivité est parfaitement linéaire tandis qu'à plus faible dopage, une remontée à basse température due à l'ouverture du pseudogap la fait dévier de la linéarité. Figures issues des références [58, 62].

Cette vision a radicalement changé après que les mesures d'effet Hall en fonction du dopage dans l'état normal de YBCO [31], puis dans d'autres systèmes [32, 33], aient mis en évidence une réduction abrupte de la densité de porteurs associée à l'ouverture du pseudogap. Comme le montre la Fig. 1.9 a), la densité de porteurs par atome de cuivre, initialement de  $n = 1 + p$  dans l'état métallique pour  $p^* < p$ , chute à  $n = p$  après l'ouverture du pseudogap pour  $p < p^*$ .



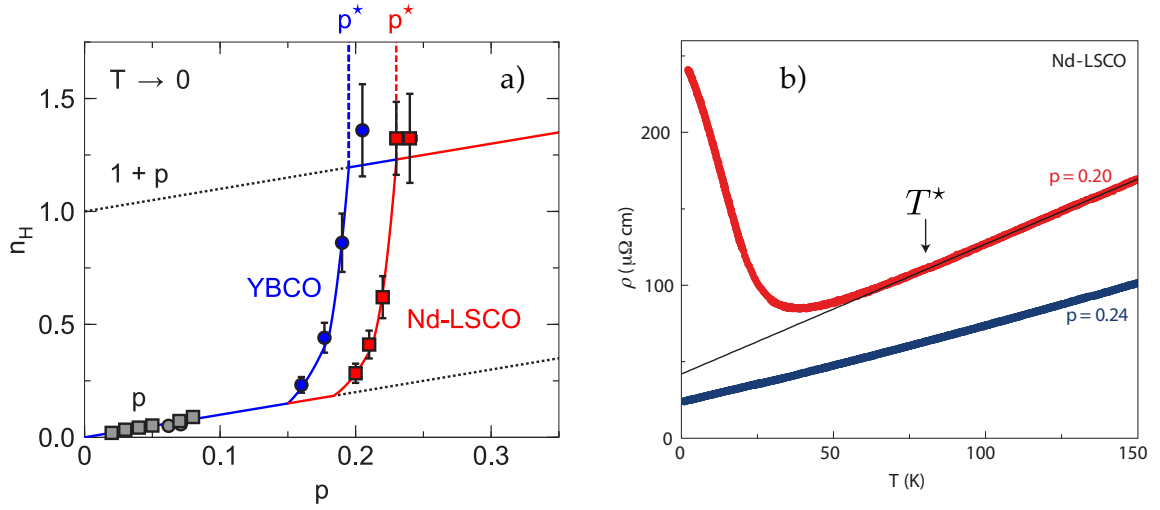


FIGURE 1.9 a) Dépendance en dopage du nombre de porteurs par plan  $\text{CuO}_2$  mesuré en effet Hall à basse température dans l'état normal de YBCO [31] et de Nd-LSCO [32], montrant la transition du nombre de porteurs de  $n = 1 + p$  au-dessus de  $p^*$  à  $n = p$  dans la phase pseudogap en dessous de  $p^*$ . b) Dépendance en température de la résistivité dans l'état normal de Nd-LSCO. À  $p = 0.24 > p^*$ , la résistivité est linéaire jusqu'aux plus basses températures. À  $p = 0.20 < p^*$ , la résistivité est linéaire jusqu'à  $T^*$  et augmente en rentrant dans la phase pseudogap. Figures issues des références [32, 63].

Dès lors, la déviation de la résistivité linéaire peut s'expliquer comme la conséquence de la diminution de la densité de porteurs suite à l'ouverture du pseudogap en dessous de  $T^*$ . La vérification de la loi de WF au sein même du pseudogap dans Nd-LSCO [64] suggère que le pseudogap est également un état métallique et que la transition à  $T^*$  serait donc une transition d'un métal (étrange) vers un moins bon métal. Des mesures de résistivité sous pression hydrostatique [65] ont permis de montrer que la position du dopage  $p^*$  est limitée ( $p_{\text{vHs}} \leq p^*$ ) par le dopage  $p_{\text{vHs}}$  pour lequel la transition de Lifshitz a lieu, c'est-à-dire que le pseudogap ne peut s'ouvrir que lorsque la SF est de type trous.

Les valeurs de  $T^*$  déterminées en spectroscopie et en transport sont en excellent accord, notamment dans le composé Nd-LSCO [63, 37]. De plus, la résistivité est parfaitement linéaire jusqu'à  $T \rightarrow 0$  au-delà du dopage  $p^*$  où l'ARPES ne décèle plus de trace du pseudogap, comme le montre la Fig. 1.9 b), ce qui confirme que l'augmentation de la résistivité et la chute de la densité de porteurs sont liées à l'ouverture du pseudogap.

**Chaleur spécifique** Nous avons vu que le pseudogap est associé à une perte de densité d'états électroniques et par conséquent on s'attendrait à ce qu'il existe une signature du pseudogap dans la chaleur spécifique électronique causée par cette perte (nous allons voir dans le chapitre 2 qu'elle est reliée à la densité d'états électroniques) et éventuellement une signature thermodynamique du pseudogap s'il s'agit d'une phase en tant que telle. Bien qu'étant théoriquement une technique parfaitement adaptée à l'étude de cette partie du

diagramme de phase, la chaleur spécifique ne fait pas partie des techniques historiques qui ont permis de mettre en évidence la présence du pseudogap, principalement à cause de deux difficultés intrinsèques à cette technique.

La première provient des hautes valeurs de  $T^*$  dans la partie sous-dopée, qui atteignent plusieurs dizaines, voir plusieurs centaines de kelvins. À ces températures, la chaleur spécifique est dominée par la contribution des phonons  $C_{ph}$ , qui est plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle des électrons  $C_{el}$ , ce qui rend la détermination de  $C_{el}$  extrêmement délicate. La deuxième difficulté provient du fait que, en s'approchant du dopage optimal et du côté surdopé du dôme,  $T^*$  et  $T_c$  deviennent très proches, et il devient difficile de différencier les effets du pseudogap de ceux de la supraconductivité.

Pour pallier à cela, il est nécessaire d'effectuer des mesures dans l'état normal à basse température, en supprimant la supraconductivité, soit au moyen de substitution chimique, par exemple en remplaçant du cuivre par du zinc dans  $Zn_yLa_{2-x}Sr_xCu_{1-y}O_4$  (Zn-LSCO) [66], ou idéalement en appliquant de forts champs magnétiques pour atteindre l'état normal au-dessus de  $H_{c2}$ , ce qui sera la méthode utilisée dans le cadre de cette thèse.

Bien qu'il existe peu d'études de chaleur spécifique dans l'état normal induit sous champ magnétique, de nombreuses études de chaleur spécifique à haute température ont été réalisées par Loram *et al.* dans de nombreux composés [67], notamment YBCO, LSCO et Tl2201. Ces études, dans lesquelles la chaleur spécifique électronique à haute température est isolée, ont permis de mettre en avant deux effets associés au pseudogap.

D'une part, pour les échantillons dont le dopage est supérieur à un dopage critique  $p^* \approx 0.19$  proche du dopage optimal, le coefficient de Sommerfeld (lié à la chaleur spécifique électronique par  $\gamma = C_{el}/T$ ) est indépendant de la température au-dessus de  $T_c$ , ce qui est attendu pour un métal ordinaire, voir Fig. 1.10 a) qui illustre ces résultats dans  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ca_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Pour les dopages inférieurs à ce dopage critique, le coefficient de Sommerfeld  $\gamma$  commence à diminuer en dessous d'une température qui est attribuée à celle de l'ouverture du pseudogap  $T^*$  [68] et qui diminue avec l'augmentation du dopage, comme le montre la Fig. 1.10 b). Cependant, il n'est pas observé de signature thermodynamique d'une transition de phase, à savoir un pic ou discontinuité à  $T^*$ , ce qui suggère que le franchissement de la ligne  $T^*$  est probablement un *crossover*, comme le laisse également penser l'ouverture graduelle du pseudogap observée en RMN et en ARPES.

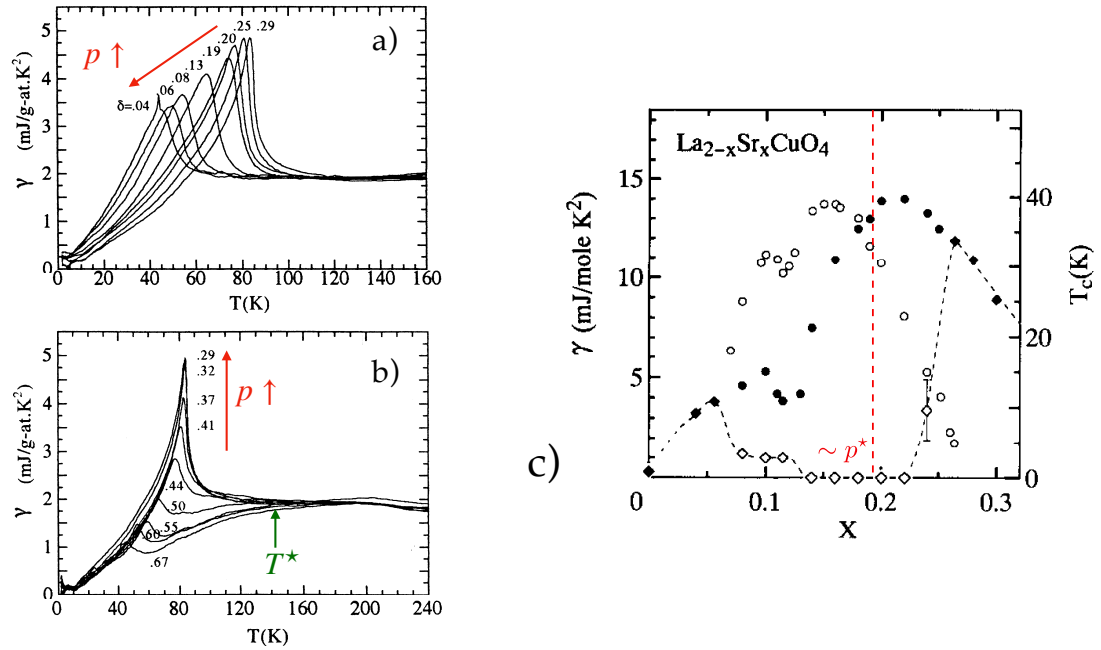


FIGURE 1.10 a) et b) Évolution de la chaleur spécifique électronique  $\gamma = C_{el}/T$  en fonction de la température dans  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  : a) pour les composés surdopés, la chaleur spécifique est indépendante de  $T$  au-dessus de  $T_c$  et l'amplitude de l'anomalie à  $T_c$  diminue avec le dopage; b) pour les composés sous-dopés, la chaleur spécifique au-dessus de  $T_c$  diminue en dessous d'une température  $T^*$  et l'amplitude de l'anomalie à  $T_c$  augmente avec le dopage. c) Dépendance en dopage de  $T_c$  (cercles ouverts) et de  $\gamma$  obtenu à basse température dans LSCO supraconducteur (losanges ouverts) et Zn-LSCO non supraconducteur (cercles pleins), montrant un large maximum autour de  $x \sim p^* \approx 0.19$ . Figures issues des références [68, 66].

D'autre part, ces mêmes études ont mis en évidence la dépendance en dopage de l'amplitude du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice, qui nous allons le voir dans la section 2.2.3, est reliée de manière indirecte à la chaleur spécifique électronique dans l'état normal. En approchant  $p^*$  ( $\delta = 0.25 - 0.29$ ) du côté surdopé (Fig. 1.10 a)) ou sous-dopé (Fig. 1.10 b)) l'amplitude du saut augmente, ce qui suggère une augmentation de la chaleur spécifique en dessous de  $T_c$  au voisinage de ce dopage. Ce comportement de la chaleur spécifique électronique a également été observé par des mesures de calorimétrie à basse température dans des échantillons de Zn-LSCO non supraconducteurs, représentées en Fig. 1.10 c). Ces mesures montrent que  $\gamma$  ne se contente pas de diminuer pour  $p < p^*$  avec l'ouverture du pseudogap, mais possède un maximum autour du dopage  $p^*$  où la phase pseudogap disparaît. Cette évolution particulière de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  au voisinage de  $p^*$  peut être interprétée comme une indication de la présence d'un point critique quantique à  $p^*$ , et tout l'objet du chapitre 4 sera d'apporter une clarification sur le comportement de la chaleur spécifique dans l'état normal au voisinage de  $p^*$  dans différents cuprates.

**Que peut être la phase pseudogap ?** Comme nous venons de le voir, les manifestations du pseudogap sont nombreuses, et pourtant il n'existe pas à ce jour de consensus sur son origine ni de théorie permettant d'expliquer chacune de ses signatures expérimentales.

Cependant, il existe actuellement deux grands scénarios proposés quant à l'origine du pseudogap et son lien avec la supraconductivité [20].

Jusqu'à présent, nous nous sommes contentés de présenter les différentes signatures du pseudogap, sans nous risquer à essayer de fournir une explication sur son origine. Dans cette section, nous ferons un bref survol de ces deux scénarios que nous mettrons en parallèle avec les observations expérimentales.

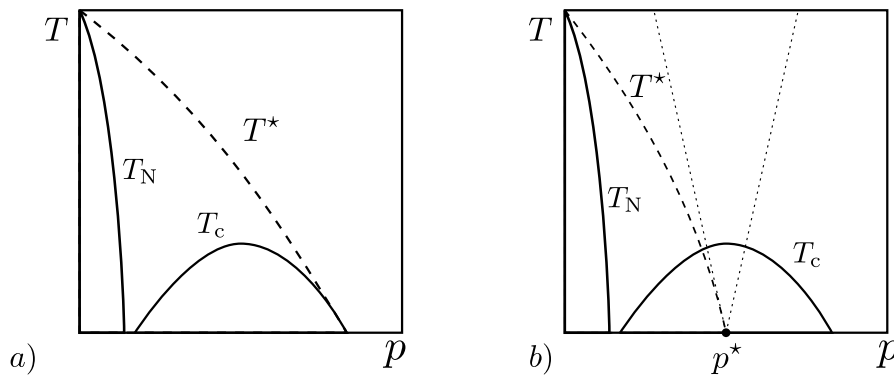


FIGURE 1.11 Scénarios théoriques pour l'origine du pseudogap. **a)** Scénario des paires pré-formées. La température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  est supérieure à la température critique  $T_c$  et s'annule à l'extrémité du dôme supraconducteur. **b)** Scénario du pseudogap ordonné avec point critique quantique. La ligne  $T^*(p)$  se termine à  $p^*$  en un point critique quantique pouvant se situer au sein du dôme supraconducteur. Au-dessus de  $p^*$  apparaît une zone de criticalité quantique, symbolisée par les lignes en pointillés.

**Un précurseur de la supraconductivité** Le premier scénario conçoit le pseudogap comme un précurseur de la supraconductivité. Dans un supraconducteur BCS, l'appariement des électrons en paires de Cooper ainsi que la condensation macroscopique des paires en un état cohérent de phase fixée a lieu à la même température  $T_c$ . Il a été initialement proposé que dans les cuprates, la formation des paires de Cooper puisse précéder la condensation des paires [69]. La supraconductivité serait donc caractérisée par deux températures, une température  $T^*$  à partir de laquelle les électrons commenceraient à s'apparier et une autre  $T_c$  en dessous de laquelle les paires condenseraient dans la phase supraconductrice. Cette distinction entre les deux phénomènes pourrait être due à une longueur de cohérence trop faible pour que la supraconductivité se développe uniformément, ou à cause de fortes fluctuations de phase [70].

Dans ce scénario, renforcé par la similitude des symétries du gap supraconducteur et du pseudogap et par le passage progressif de l'un à l'autre, le pseudogap n'est pas

une phase au sens thermodynamique, mais un *crossover* entre un état métallique et un état supraconducteur, induit par de fortes fluctuations de phases. Le diagramme de phase attendu dans le cas de la présence de ces paires préformées en dessous de  $T^*$  est représenté en Fig. 1.11 a). Il est attendu que la ligne pseudogap et le dôme supraconducteur s'annulent simultanément avec le dopage et qu'il n'existe pas de ligne pseudogap à l'intérieur de la phase supraconductrice. Parmi les expériences qui tendent à favoriser ce scénario, on peut notamment citer les mesures de pouvoir thermoélectrique transverse (effet Nernst) qui montrent que de fortes fluctuations supraconductrices ont lieu sur une gamme de température supérieure à  $T_c$  [71, 72], mais ne semblent pas s'étendre jusqu'à  $T^*$ . Ce modèle échoue également à expliquer pourquoi le pseudogap disparaît en réalité au sein du dôme supraconducteur, ce qui est systématiquement observé dans les cuprates [73]. Un détail qui est capturé dans l'autre grand scénario sur l'origine du pseudogap, dans lequel le pseudogap est un état à part entière indépendant de la phase supraconductrice.

**Une phase à part entière ?** Le second scénario est basé sur la similarité entre le diagramme de phase des cuprates et ceux d'autres familles de supraconducteurs non conventionnels. Dans le diagramme de phase des fermions lourds [74], des supraconducteurs organiques [75] et des supraconducteurs à base de fer [76], il existe une forme d'ordre magnétique qui peut être affaibli par modification d'un paramètre de contrôle (pression, dopage). En modifiant ce paramètre de contrôle, la température de transition de cet ordre est graduellement amenée à  $T = 0$  en un Point Critique Quantique (PCQ) magnétique : une transition de phase continue pilotée par les fluctuations dues au principe d'incertitude de Heisenberg (nous donnerons une définition plus complète dans le chapitre 2).

Autour de ce PCQ, dont les signatures principales sont une résistivité linéaire en fonction de la température et un comportement anormal de la chaleur spécifique, comme nous allons le voir dans la section 2.2.5, la supraconductivité émerge sous forme d'un dôme, comme pour les cuprates. Dans ces trois familles de matériaux, il est supposé que les fluctuations magnétiques au voisinage du PCQ jouent un rôle important dans l'établissement de la supraconductivité [46, 47].

Dans les cuprates, il existe bien un ordre magnétique, mais nous avons vu que celui-ci se termine bien avant que le dôme supraconducteur ne se forme. Dans ce scénario, on considère le pseudogap comme une phase à part entière et non comme un précurseur de la supraconductivité. Dans de nombreuses théories, le pseudogap est une phase ordonnée, l'analogue de l'ordre magnétique des trois autres familles et se termine à  $p^*$  en un PCQ, comme le montre la Fig. 1.11 b).

Certaines signatures penchent en faveur de ce modèle, notamment la présence de  $p^*$  au sein de la phase supraconductrice, même lorsque celle-ci est affaiblie par substitution zinc-cuivre [77] ou l'application de champs intenses [31], suggérant un fort lien entre la supraconductivité et la fin de la phase pseudogap. De plus, l'observation d'une résistivité linéaire dans tous les cuprates au voisinage de  $p^*$  [59] ainsi que la chaleur spécifique piquée au voisinage de  $p^*$  seraient des arguments en faveur de la présence d'un PCQ à  $p^*$ . Le métal étrange correspondrait à la zone de criticalité quantique attendue au-dessus du PCQ, comme

nous le verrons dans la section 2.2.5.

Cependant, si le pseudogap devait être une phase ordonnée, son paramètre d'ordre est à ce jour inconnu et nous ne savons pas si la ligne  $T^*$  marque une vraie ligne de transition de phase ou un *crossover* [78] entre le métal étrange et le pseudogap. Il existe divers scénarios qui proposent un pseudogap ordonné se terminant à un PCQ, nous nous contenterons d'en énumérer quelques-uns.

Le premier est basé sur la similitude avec les cuprates dopés en électrons, dans lesquels l'ordre AF s'étend sur une gamme de dopage plus étendue que dans les cuprates dopés en trous et se termine en un PCQ autour duquel apparaît le dôme supraconducteur. Un pseudogap est également présent dans ces matériaux, en dessous d'une température  $T^*$  située au-dessus de la température de Néel de l'ordre AF et qui correspond à la température jusqu'à laquelle perdurent les fluctuations de l'ordre magnétique [79]. Dans les cuprates dopés en électrons, il est généralement admis que le pseudogap est causé par les fluctuations des corrélations AF à courte portée associées à cet ordre magnétique.

Par analogie, le pseudogap présent dans les cuprates dopés en trous pourrait également être causé par la présence d'un ordre magnétique. Par exemple, une onde de densité de spin commensurable de périodicité  $\mathbf{Q}(\pi, \pi)$  [80] établie à  $T = 0$  et en compétition avec la supraconductivité, pourrait reconstruire la SF d'après le schéma représenté en Fig. 1.12 a) et ses fluctuations à température finie pourraient être à l'origine du pseudogap. En absence de supraconductivité, cet ordre s'étendrait jusqu'au dopage  $p^*$ , mais la compétition avec la supraconductivité confinerait l'ordre de spin à une gamme de dopage plus faible, comme le montre la Fig. 1.12 b) [81]. Le pseudogap serait donc généré par les fluctuations d'un ordre de spin qui reconstruirait la SF et le métal étrange serait la zone de criticalité quantique située au-dessus du PCQ de l'ordre de spin, comme le montre la Fig. 1.12 b).

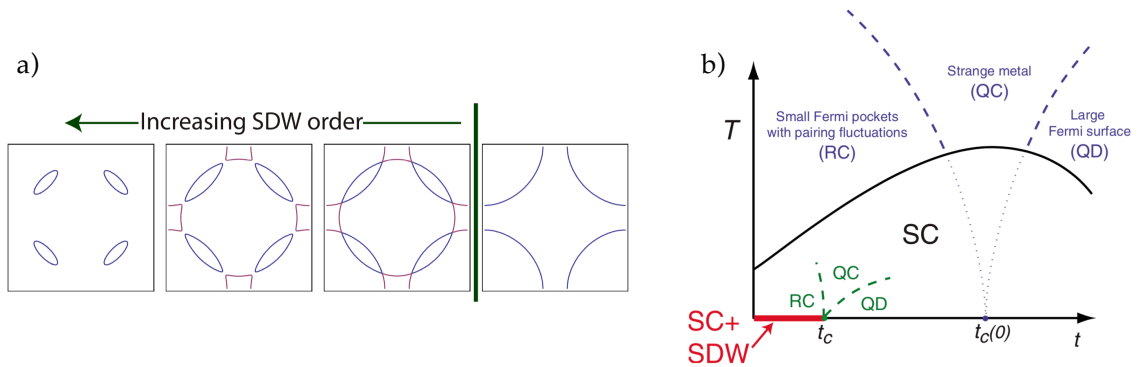


FIGURE 1.12 **a)** Évolution de la surface de Fermi avec l'augmentation du paramètre d'ordre de l'onde de densité de spin qui reconstruit la surface de Fermi par un vecteur d'onde  $\mathbf{Q}(\pi, \pi)$ . **b)** Diagramme de phase prédit par la compétition entre une onde de densité de spin et la supraconductivité. En présence de supraconductivité, l'ordre magnétique se termine à un point critique quantique à  $t_c$ , qui s'étend jusqu'à  $t_c(0)$  lorsque la supraconductivité est détruite par le champ magnétique. Pour les dopages inférieurs à  $t_c$ , on observe une zone de fluctuations thermiques (RC) dans laquelle la surface de Fermi est reconstruite par l'ordre de spin. Au-dessus du point critique quantique apparaît une zone de métal étrange due aux fluctuations quantiques (QC). Pour les dopages supérieurs à  $t_c$  existe un régime désordonné qui correspond au métal caractérisé par la grosse surface de Fermi (QD). Figures issues de la référence [81].

Il existe d'autres théories qui prédisent l'existence d'un PCQ d'origine magnétique à  $p^*$ , notamment les scénarios de boucles de courants orbitaux, qui supposent que le pseudogap est une phase magnétique dans laquelle les moments sont générés par des boucles de courant circulant dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Dans le premier [82], le courant circule le long des liaisons  $\text{Cu-O-Cu}$ , ce qui génère des moments magnétiques qui brisent de nombreuses symétries (parité, renversement du temps, translation et rotation) et entraînent une reconstruction de la SF similaire à celle présentée en Fig. 1.12 a). Une autre théorie se base sur des boucles de courant intracellulaires, formées entre un atome de cuivre et deux de ses oxygènes adjacents [83]. Contrairement au modèle précédent, le caractère intracellulaire conserve la symétrie de translation du réseau. Dans ces différents cas, le pseudogap est une phase ordonnée, puisqu'il existe une brisure de symétrie intrinsèque associée à la phase pseudogap, qui se termine à un PCQ à  $p^*$ .

Finalement, parmi les théories qui ne considèrent pas le pseudogap comme un précurseur de la supraconductivité, toutes ne supposent pas qu'il s'agit d'un état ordonné qui donne naissance à un PCQ. C'est notamment le cas de la théorie de l'isolant de Mott dopé, décrit par le modèle de Hubbard [84] et qui traite le pseudogap comme une extension de l'isolant de Mott à dopage fini.

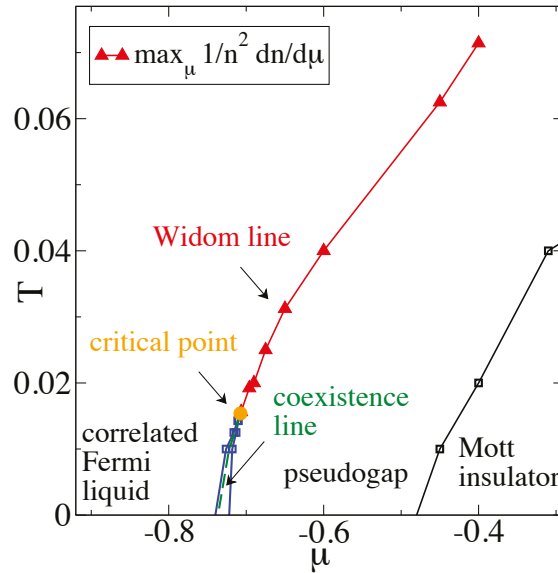


FIGURE 1.13 Diagramme de phase de l'isolant de Mott dopé en trous, issu de la référence [84]. Dans ce modèle, le pseudogap est séparé du liquide de Fermi à fort dopage (faible potentiel chimique  $\mu$ ) par une ligne de transition de phase du premier ordre (en bleu) se terminant par un point critique (cercle orange) au-delà duquel le passage du pseudogap au liquide de Fermi se fait par un *crossover*, symbolisé par la ligne de Widom (triangles rouges), qui représente la température  $T^*$ .

Le pseudogap serait caractérisé par la présence d'états singulets, qui seraient à l'origine de la chute de la susceptibilité de spin observée en RMN et des corrélations AF à courte portée. Dans cette théorie, le pseudogap est une phase distincte du liquide de Fermi corrélé situé à haut dopage, ces deux phases se distinguent par leurs densités de porteurs, mais possèdent les mêmes symétries. Elles sont séparées à basse température par une transition de phase du premier ordre, représentée en Fig. 1.13, qui se termine en un point critique (classique) au-delà duquel le passage d'une phase à l'autre s'effectue continûment en un *crossover* caractérisé par une ligne de Widom, assimilée à la ligne  $T^*$  du pseudogap. La transition entre la phase pseudogap et le liquide de Fermi est donc similaire à la transition liquide gaz et la ligne  $T^*$  représente la zone de fluide supercritique et l'on s'attend à observer des phénomènes critiques lorsque l'on s'approche de la ligne de Widom à basse température (notons que les signatures d'un tel point critique classique apparaissant à des températures suffisamment basses et peuvent être difficiles à distinguer de celles d'un PCQ).

Ainsi, les signatures et les hypothèses sur l'origine du pseudogap ne manquent pas. Cependant, nous savons peu de choses sur le comportement de la chaleur spécifique électronique dans l'état normal au voisinage de  $p^*$ . Cette sonde pourrait notamment permettre de déterminer s'il existe un comportement critique quantique associé au dopage  $p^*$ . C'est précisément cette partie du diagramme de phase que nous allons étudier dans le chapitre 4.



### L'ordre de charge

Pour compliquer le tout, la phase pseudogap présente ses propres instabilités électroniques. En 2007 ont été observées les premières OQ au sein de la phase pseudogap, dans un échantillon de YBCO à  $p = 0.10$  grâce à des mesures d'effet Hall en champs intenses [85]. Ces résultats sont illustrés en Fig. 1.14 a). De manière assez surprenante, la fréquence de ces oscillations est beaucoup plus faible que celle des oscillations observées à forts dopages [27], et suggère une poche fermée occupant seulement 2 % de la PZB, contre 65 % à fort dopage dans Tl2201. Pour des dopages similaires, la constante de Hall négative indique que les porteurs de charge dans ce régime sont chargés négativement [86], comme le montre la Fig. 1.14 b), alors qu'ils sont chargés positivement à plus faible dopage (Fig. 1.14 b)) et à fort dopage comme nous l'avons vu dans la section 1.3.1. La présence d'une petite poche d'électrons (fermée) au sein de la phase pseudogap est en contradiction totale avec la vision que l'on avait jusqu'alors de la SF à fort dopage, ainsi qu'avec l'ouverture de gap partielle induite par le pseudogap (la SF n'étant plus exactement fermée). Cette contradiction suggère qu'il doit y avoir une modification radicale de la SF au sein même de la phase pseudogap, qui a été attribuée à la présence d'un ordre de charge (ODC).

Historiquement, une superposition d'ordre de charge et de spins appelée ordre de *stripes* a été observée dans le composé Nd-LSCO à  $p = 0.12$  [87]. Cet ordre consiste en une modulation unidirectionnelle de la densité de charge et de la densité de spin avec une périodicité respective de  $4a$  pour la charge et  $8a$  pour le spin ( $a$  est le paramètre de maille). La présence de cet ordre, en compétition avec la supraconductivité, a permis d'expliquer la dépression dans le dôme supraconducteur observée au voisinage de  $p \approx 0.12$ .

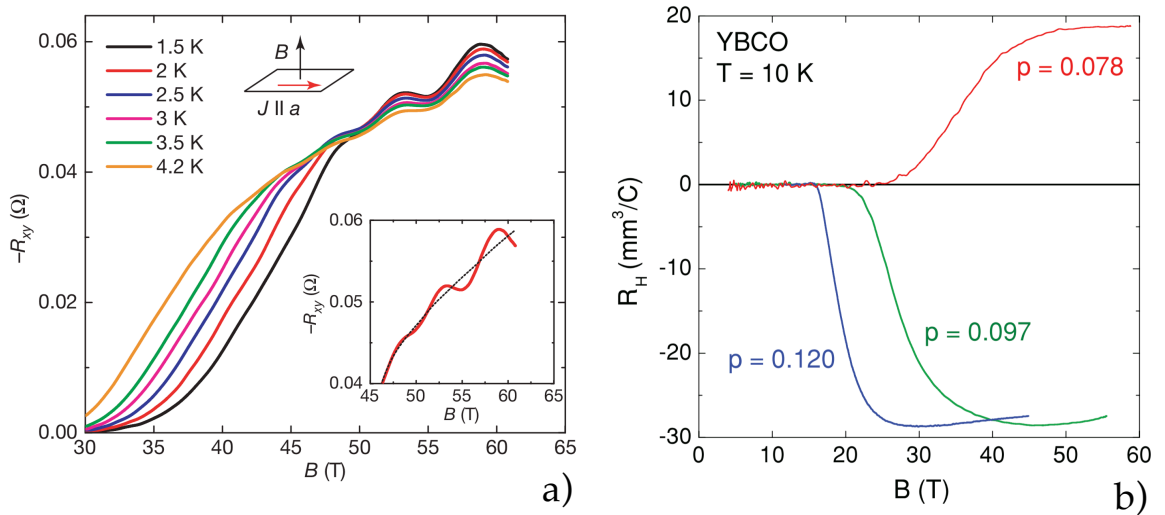


FIGURE 1.14 a) Dépendance en champ magnétique de la résistance de Hall dans YBCO  $p = 0.10$  à différentes températures, les oscillations quantiques sont clairement visibles au-delà de 45 T. b) Dépendance en champ magnétique de la constante de Hall dans trois échantillons de YBCO sous-dopés, montrant un effet Hall négatif pour  $p > 0.08$ , associé à la poche observée en oscillations quantiques. Figures issues des références [85, 88].

En 2011, des mesures de RMN [89] en champs intenses ont mis en évidence l'existence d'une modulation de la charge unidirectionnelle similaire dans YBCO, au dopage où les oscillations quantiques ont été observées. Contrairement à Nd-LSCO, cet ODC n'est pas accompagné d'un ordre de spin dans YBCO. Peu après, de nombreuses études de rayons X [90, 91, 92] ont mis en évidence la présence d'un ODC en compétition avec la supraconductivité. Celui-ci prend la forme d'un dôme s'étendant sur la gamme de dopage  $p = 0.08 - 0.016$  et apparaît donc comme une instabilité électronique de la phase pseudogap, comme le montre la Fig. 1.3. Les études de rayons X ont également permis de caractériser les modulations de la charge et ont mis en évidence la présence de deux ODC distincts dans YBCO à basse température. En champ nul, la modulation de la charge est bidirectionnelle, via deux vecteurs d'onde incommensurables  $Q_x = (\delta, 0)$  et  $Q_y = (0, \delta)$  et la longueur de corrélation dans le plan est de l'ordre de  $\xi \approx 60$  Å avec une faible corrélation entre les plans. Cet ODC avec une modulation bidirectionnelle est appelé ordre de charge 2D (OC2D) [91]. Sous fort champ magnétique, la modulation de l'ODC devient unidirectionnelle via un unique vecteur  $Q_x = (\delta, 0)$ . La longueur de corrélation augmente fortement à  $\xi \approx 180$  Å et acquiert une corrélation entre plans, dans ce que l'on appelle l'ordre de charge 3D (OC3D) [93].

Mais lequel de ces deux ODC distincts est responsable de la reconstruction de la SF en la petite poche d'électrons observée en transport ? Théoriquement, la reconstruction de la SF observée à forts dopages, visible en Fig. 1.15 b), par un ODC bidirectionnel avec les vecteurs d'onde de modulations déterminés par les rayons X, pourrait donner naissance à une poche d'électrons dans les directions nodales, accompagnée de poches de trous dans les régions anti-nodales [94, 95] représentées dans la Fig. 1.15 a). Une telle reconstruction pourrait expliquer la présence de la petite poche d'électrons et celle de poches de trous additionnelles, qui auraient également été observées en transport [96].

Cependant, les mesures d'OQ dans YBCO sont réalisées à forts champs magnétiques au-delà de 40 T, là où l'ordre OC3D avec modulation unidirectionnelle est observé. Il n'est pas évident qu'un tel ODC puisse donner naissance à des poches d'électrons fermées qui puissent expliquer les mesures de transport. Nous verrons cela en détail dans le chapitre 5.

Une tendance à l'ODC a été universellement observée dans les cuprates grâce aux études de rayons X dans LSCO [97], Nd-LSCO [87], Eu-LSCO [98] avec un ordre de *stripe*, et en absence d'ordre magnétique dans YBCO, Hg1201 [99], Bi2201 [99] et Bi2212 [100]. À ce jour, YBCO est le seul composé dans lequel deux ODC distincts sont observés, les mesures de rayons X dans les autres composés tendent à favoriser un unique ordre, présent en champ nul avec une modulation de charge bidirectionnelle.

C'est notamment le cas du composé Hg1201, dans lequel des OQ ont également été observées [101, 102], et semblent indiquer que la SF reconstruite par l'ODC consiste en une unique poche d'électrons, similaire à celle de YBCO, suggérant que l'ODC bidirectionnel serait à l'origine de la reconstruction de la SF.

Cependant, de nombreux points restent à éclaircir à propos de l'ODC dans les cuprates. Notamment sur la présence de l'OC3D uniquement observé dans YBCO, sur le lien entre la SF reconstruite par l'ODC et celle au sein de la phase pseudogap, et bien évidemment sur

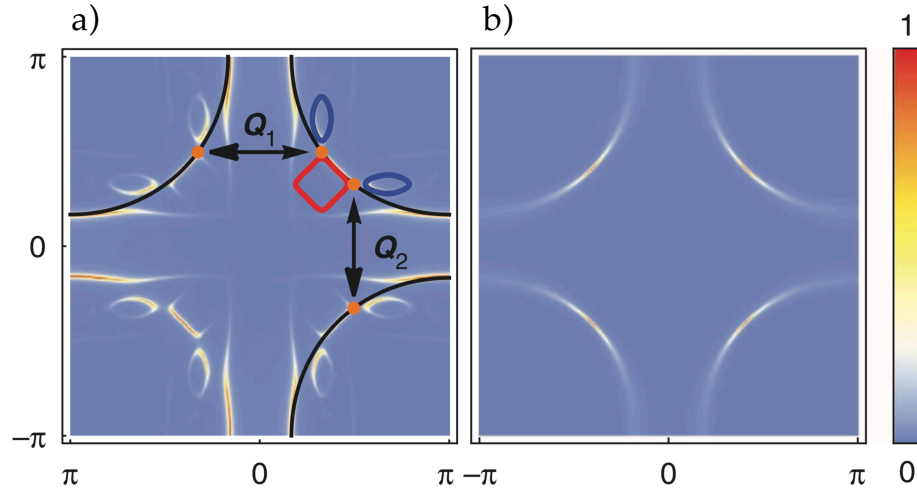


FIGURE 1.15 **a)** Schéma de reconstruction de la surface de Fermi représentée dans le panneau **b)** par deux vecteurs d'onde incommensurables  $Q_1 = (\delta, 0)$  et  $Q_2 = (0, \delta)$  déterminés en rayons X, donnant naissance à une poche d'électrons dans les directions nodales (rouge), accompagnée de poches de trous dans les régions anti-nodales (bleu). L'échelle de couleur illustre le poids spectral lié à l'ouverture d'un pseudogap. Figures issues de la référence [95].

l'origine même de l'ordre de charge. Le vecteur d'onde de reconstruction pourrait être relié à la distance entre les extrémités des arcs de Fermi [99], l'ODC serait donc intimement lié aux mécanismes à l'origine de la phase pseudogap. Ces questions seront le point de départ de l'étude présentée dans le chapitre 5, dans lequel nous allons déterminer la densité d'états électroniques dans la phase ODC de Hg1201.

## Chapitre 2

# Chaleur spécifique : aspect théorique

### 2.1 Définition de la chaleur spécifique

---

La chaleur spécifique est la grandeur intensive qui détermine la quantité de chaleur  $\delta Q$  à apporter à un système pour élever sa température d'une quantité infinitésimale  $dT$ . Elle est directement reliée à la capacité thermique (extensive), qui dépend de la taille du système. La chaleur spécifique peut être exprimée par unité de volume, de masse ou par nombre de moles du composé. En pratique, nous mesurons la capacité thermique de nos échantillons, puis nous déterminons leur chaleur spécifique par mole de plans  $\text{CuO}_2$  (connaissant leurs masses). Nous utiliserons la même notation  $C$  pour désigner ces deux grandeurs : dans ce chapitre, la différence entre ces deux grandeurs sera explicitement visible par la présence ou l'absence de la quantité de matière dans les expressions des différentes contributions ; dans le chapitre 3, nous discuterons uniquement de capacité thermique ; dans les chapitres de résultats 4 et 5, il sera uniquement question de chaleur spécifique.

Pour des transformations quasi réversibles, la deuxième loi de la thermodynamique relie le changement de la quantité de chaleur à la variation d'entropie par la relation  $\delta Q = TdS$  (en absence de travail, la variation d'énergie interne est égale à la variation de la quantité de chaleur).

Par définition, la capacité thermique est directement reliée à la dérivée de l'entropie par rapport à la température, à pression, champ magnétique et autres variables fixées :

$$C_{p,H,\dots} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,H,\dots}. \quad (2.1)$$

Dans ces conditions, on obtient la relation suivante entre la capacité thermique et les variations de quantité de chaleur et de température :

$$\delta Q = TdS = CdT. \quad (2.2)$$

Ainsi, si seulement la température varie, il est possible de déterminer la capacité thermique d'un système en mesurant la variation de sa température suite à un échange de quantité de

chaleur. Si d'autres paramètres varient, d'autres effets comme par exemple l'effet magnéto-calorique, doivent être pris en compte. Nous vérifions expérimentalement que cet effet est négligeable en observant que les mesures de capacité thermique à champ magnétique fixe donnent des résultats identiques à ceux obtenus lorsque le champ varie.

Dans notre système où la température, la pression (volume également dans les solides avec peu de dilatation) et le champ magnétique sont fixés, l'entropie s'exprime également en fonction de l'énergie libre :

$$dF = -SdT - PdV - \dots \quad (2.3)$$

L'entropie étant la dérivée de l'énergie libre par rapport à la température, lorsque tous les autres paramètres sont maintenus constants, la capacité thermique s'exprime directement en fonction de la dérivée seconde de l'énergie libre :

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \quad (2.4)$$

La capacité thermique, directement reliée aux variations d'entropie et d'énergie libre par rapport à la température est donc une grandeur permettant de déterminer les propriétés thermodynamiques d'un système. Elle est notamment sensible aux transitions de phases, où apparaissent des discontinuités dans les dérivées de l'énergie libre, mais également à toutes les excitations thermiques du système.

## 2.2 Contributions à la chaleur spécifique

---

Dans cette partie, je vais présenter les différentes contributions à la chaleur spécifique pertinentes dans le cadre de cette thèse. Nous discuterons tout d'abord des deux contributions principales à la chaleur spécifique dans les solides : celle des ions du réseau cristallin et celle des électrons. Nous verrons ensuite l'effet sur la chaleur spécifique de la condensation des électrons dans la phase supraconductrice, avant de présenter les contributions des systèmes quantiques à plusieurs niveaux, appelées anomalies de Schottky. Je finirai par présenter les signatures thermodynamiques qui apparaissent au voisinage de transitions de phases quantiques.

### 2.2.1 Excitations du réseau cristallin : les phonons

Commençons par rappeler la contribution à la chaleur spécifique des phonons. Un cristal est composé d'un arrangement périodique d'atomes pouvant se déplacer autour de leurs positions d'équilibre. Il existe des modes de vibration collectifs de ces atomes, les phonons, qui peuvent être excités thermiquement, ce qui leur confère une capacité thermique propre.

Ces modes de vibration peuvent être représentés par des oscillateurs harmoniques quantiques, possédant une relation de dispersion  $\omega_s(\mathbf{k})$  (où  $s$  symbolise les différentes

branches accessibles) et une probabilité d'occupation  $n_s(\mathbf{k}) = \left[ e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1 \right]^{-1}$  dictée par la distribution de Bose-Einstein (BE). L'énergie totale des phonons est la somme de celles de tous les modes possibles et dépend de la température via la distribution de BE, ce qui donne une contribution à la capacité thermique :

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k})(n_s(\mathbf{k}) + 1/2) \quad \text{et} \quad C_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\partial}{\partial T} [\hbar\omega_s(\mathbf{k})n_s(\mathbf{k})]. \quad (2.5)$$

Bien que la détermination de cette contribution pour toute température nécessite de connaître exactement  $\omega_s(\mathbf{k})$ , il existe de bonnes approximations qui permettent de prédire le comportement limite de  $C_{\text{ph}}$  à basse et haute température.

**Comportement à haute température** Lorsque la température est suffisamment élevée,  $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \ll k_B T$ , tous les modes sont excités et la distribution de BE peut s'approcher au premier ordre par  $n_s(\mathbf{k}) \approx k_B T / \hbar\omega_s(\mathbf{k})$ , ce qui simplifie grandement l'expression de l'énergie interne et de la capacité thermique des phonons :

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} (k_B T + \hbar\omega_s(\mathbf{k})/2) \quad \text{et} \quad C_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k},s} k_B = 3Nk_B. \quad (2.6)$$

Ainsi, lorsque tous les modes sont excités, chacun apporte une contribution  $k_B$  à la capacité thermique. À haute température, celle-ci sature donc à une valeur universelle dépendant uniquement de la constante de Boltzmann et du nombre d'ions  $N$  constituant le cristal : c'est la relation de Dulong-Petit.

**Comportement à basse température : modèle de Debye** Pour le traitement à basse température, il est nécessaire de déterminer la contribution des modes de basse énergie pouvant être excités thermiquement. Pour des températures suffisamment basses, les seuls modes excités sont les modes acoustiques (non gappés), dont la relation de dispersion quasi linéaire est approximée par  $\omega(k) = ck$ . Lorsque le cristal est suffisamment grand, les états  $\mathbf{k}$  peuvent être considérés comme formant un continuum. La somme sur les états  $\mathbf{k}$  de l'équation (2.5) peut ainsi être transformée en intégrale continue :

$$C_{\text{ph}} = V \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_0^\infty \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega_s(\mathbf{k})n_s(\mathbf{k}), \quad (2.7)$$

où le nombre d'états  $k$  disponibles est contraint par la quantité de modes, elle-même fixée par le nombre  $N$  d'ions du cristal  $N = V \frac{k_D^3}{6\pi^2}$ . Ceci revient à fixer la limite haute dans l'intégrale à une valeur  $k_D$ . Après changement de variable  $x = \hbar ck / k_B T$ , la capacité thermique des phonons devient :

$$C_{\text{ph}} = V \frac{\hbar c}{2\pi^2} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{e^{\hbar ck / k_B T} - 1} \quad (2.8)$$

$$= 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.9)$$

où  $\Theta_D = \frac{\hbar c k_D}{k_B}$  est la température de Debye, qui symbolise la température au-dessus de laquelle tous les modes commencent à être excités et qui quantifie la rigidité du réseau cristallin. Dans la limite basse température  $\Theta_D/T \rightarrow \infty$ , l'intégrale prend une valeur finie et la capacité thermique des phonons prend la forme :

$$C_{\text{ph}} = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \beta T^3. \quad (2.10)$$

Ainsi, ce modèle appelé "modèle de Debye" montre que la capacité thermique des phonons aux plus basses températures a un comportement cubique en température. À température finie, l'intégrale de l'équation (2.8) n'est plus constante en température, ce qui donne lieu à des termes correctifs d'ordres supérieurs à la capacité thermique des phonons, qui devient  $C_{\text{ph}} = \beta T^3 + \delta T^5 + \delta' T^7 + \dots$ .

## 2.2.2 Excitations des électrons : coefficient de Sommerfeld et singularité de van Hove

Nous allons maintenant détailler une autre contribution importante à la chaleur spécifique, celle des électrons. La majorité des métaux sont bien décrits par la théorie du liquide de Fermi, dans laquelle la masse des électrons est renormalisée pour tenir compte des interactions qui ne sont pas traitées dans le modèle des électrons libres. Nous allons brièvement rappeler le développement de Sommerfeld qui montre que la chaleur spécifique électronique dépend exclusivement de la structure de bandes.

### Contribution des électrons de la surface de Fermi

Dans le formalisme du liquide de Fermi, le nombre et l'énergie interne des électrons peuvent être déterminés par les intégrales suivantes :

$$N = \int_0^{+\infty} f(E) g(E) dE \quad \text{et} \quad U = \int_0^{+\infty} E f(E) g(E) dE, \quad (2.11)$$

où  $f(E) = \left[ 1 + e^{(E-\mu)/k_B T} \right]^{-1}$  est la distribution de Fermi-Dirac (FD) qui traduit la probabilité d'occupation d'un état électronique,  $g(E)$  est la densité d'états électroniques et  $\mu$  le potentiel chimique. Alors que le nombre total d'électrons  $N$  dans le système est indépendant de la température, l'énergie totale, elle, n'est pas fixée. En utilisant la conservation du nombre d'électrons et en séparant les intégrales en dessous et au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ , on peut déterminer la variation d'énergie entre  $T$  et  $T = 0$  :

$$U(T) - U(T = 0) = \int_0^{E_F} (E_F - E)(1 - f(E)) g(E) dE + \int_{E_F}^{+\infty} (E - E_F) f(E) g(E) dE, \quad (2.12)$$

qui traduit la diminution de la population des états électroniques en dessous du niveau de Fermi, au profit d'états plus énergétiques situés au-dessus du niveau de Fermi.

La chaleur spécifique électronique est ensuite obtenue par dérivation de cette variation d'énergie par rapport à la température. Ici, la dépendance en température de l'énergie est contenue dans la distribution de FD (à basse température, on suppose le potentiel chimique constant et égal à  $E_F$ ) :

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{+\infty} (E - E_F) \frac{df(E)}{dT} g(E) dE. \quad (2.13)$$

En procédant au changement de variable  $x = (E - E_F)/k_B T$  et comme la dérivée de la distribution de FD est très piquée autour du niveau de Fermi, on peut sortir la densité d'états électroniques de l'intégrale en prenant sa valeur au niveau de Fermi  $g(E_F)$  (ceci est uniquement justifié lorsque  $g(E)$  ne présente pas de singularité autour du niveau de Fermi, nous verrons quelles sont les conséquences lorsque ce n'est pas le cas). Après dérivation de la distribution de FD, on obtient :

$$C_{el} \simeq g(E_F) k_B^2 T \int_{-T_F/T}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad (2.14)$$

avec  $T_F = E_F/k_B$  la température de Fermi, qui est généralement de l'ordre de  $10^4$  K, une valeur bien plus élevée que la température de fusion de la majorité des métaux. Pour les températures qui nous intéressent, à savoir les températures cryogéniques, l'approximation  $T_F/T \rightarrow \infty$  est plus que raisonnable. Sous cette approximation, l'intégrale prend la valeur  $\pi^2/3$  et la chaleur spécifique électronique prend la forme finale :

$$C_{el} = g(E_F) \frac{(\pi k_B)^2}{3} T = \gamma T, \quad (2.15)$$

où le coefficient Sommerfeld  $\gamma = g(E_F) \frac{(\pi k_B)^2}{3}$  est directement proportionnel à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

En 3D, la densité d'états électroniques dépend de la densité (volumique) des électrons ainsi que de leur masse effective. Dans le cas de matériaux dont la dispersion électronique est 2D comme les cuprates, la densité d'états électroniques dépend uniquement de la masse effective des électrons et du volume de la maille unité. Dans ce cas, le coefficient de Sommerfeld est donné par la relation suivante, qui exprime la chaleur spécifique électronique par mole de maille unité :

$$\gamma = m^* \times a \times b \times \frac{\pi N_A k_B^2}{3 \hbar^2}, \quad (2.16)$$

ce qui fait de la chaleur spécifique une mesure directe de la masse effective des électrons. Lorsque la surface de Fermi d'un système est composée de plusieurs poches, chacune contribue à la chaleur spécifique électronique en fonction de sa masse effective, le coefficient de Sommerfeld est la somme de toutes ces contributions :

$$\gamma = a \times b \times \frac{\pi N_A k_B^2}{3 \hbar^2} \sum_i m_i^*. \quad (2.17)$$

Faisons un point sur la notation utilisée plus tard durant cette thèse :  $\gamma$  est définie comme la constante vers laquelle tend  $C_{el}/T$  à  $T \rightarrow 0$  dans un état métallique décrit par le



développement présenté ci-dessus. Nous allons voir par la suite que dans certains cas,  $C_{\text{el}}/T$  peut acquérir une dépendance en température et ne pas tendre vers une valeur finie quand  $T \rightarrow 0$  et par conséquent la définition de  $\gamma$  n'a plus de sens. Nous utiliserons seulement la notation  $\gamma$  pour décrire les comportements métalliques de  $C_{\text{el}}/T$ . Dans les nombreux cas où nous noterons une déviation au comportement métallique associée à une dépendance en température de  $C_{\text{el}}/T$ , nous utiliserons la notation  $\gamma_0$  pour décrire le terme constant de  $C_{\text{el}}/T$ .

Nous allons maintenant voir comment le comportement de  $C_{\text{el}}/T$  peut être modifié lorsque la densité d'états électroniques présente un comportement singulier autour du niveau de Fermi, au voisinage de ce que l'on appelle un point de van Hove.

### Singularité de van Hove

Nous venons de voir que la chaleur spécifique électronique ne dépend que de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $g(E_F)$  et qu'en 2D,  $g(E_F)$  ne dépend que des paramètres cristallins et de la masse effective des électrons. Au voisinage de certains points, la densité d'états électroniques, définie comme l'intégrale sur le contour d'isoénergie  $g(E) \sim \int_{S_E} \frac{dS}{|\nabla E(\mathbf{k})|}$ , peut avoir un comportement singulier si le gradient  $|\nabla E(\mathbf{k})|$  s'annule pour des valeurs particulières d'énergie.

Ces singularités sont appelées singularités de van Hove ou *van Hove singularities* (vHs). À l'approche de  $E_{\text{vHs}}$ , la densité d'états électroniques augmente fortement. En trois dimensions, elle varie en racine de la proximité au point de van Hove  $g(E) \propto \sqrt{|1 - E/E_{\text{vHs}}|}$  [103] et en deux dimensions elle diverge logarithmiquement  $g(E) \propto |\ln(1 - E/E_{\text{vHs}})|$  [103]. Ainsi autour de  $E_{\text{vHs}}$ , l'hypothèse d'une densité d'états électroniques qui varie peu avec l'énergie, qui sous-tend le développement de Sommerfeld n'est plus valide. Cet effet induit également une dépendance en température (non triviale) de la chaleur spécifique électronique  $C_{\text{el}}/T \propto -\ln(T)$  [103].

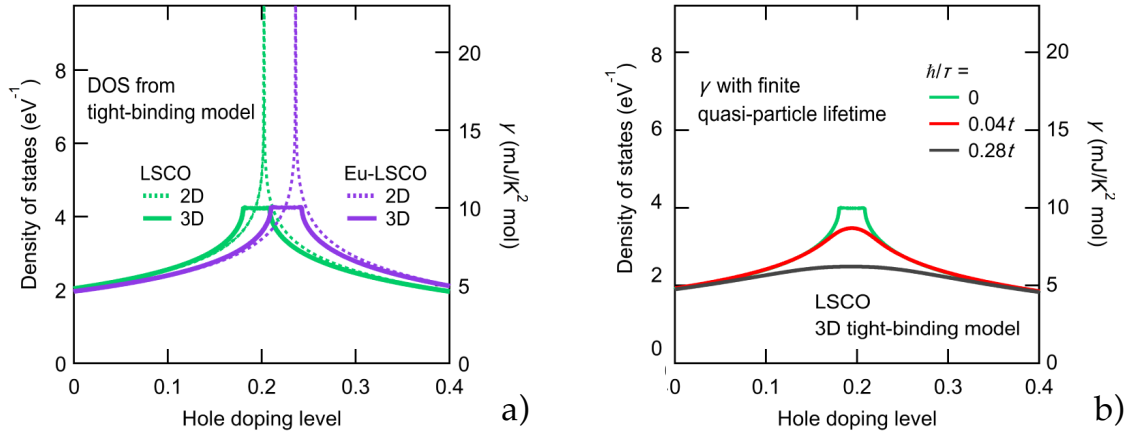


FIGURE 2.1 Évolution de la densité d'états électroniques et du coefficient de Sommerfeld en fonction du dopage à une singularité de van Hove, dans Eu-LSCO et LSCO, où les points de van Hove sont respectivement à  $p \sim 0.20$  et  $\sim 0.23$ . a) Comparaison entre la divergence logarithmique aux points de van Hove obtenue avec une dispersion purement 2D (traits pointillés) et le plateau observé lorsque la structure de bandes avec dispersion en  $z$  (3D) mesurée en ARPES est prise en compte. b) Effet du temps de vie  $\hbar/\tau$  des quasi-particules sur la singularité de van Hove 3D de LSCO, la diminution du temps de vie des quasi-particules étale la dépendance en dopage de la singularité de van Hove. Figures issues de la référence [38].

Il est important de noter que les signatures d'un PCQ (que nous allons voir dans la section 2.2.5) peuvent être similaires à celles d'une vHs en 2D, à savoir une divergence logarithmique de  $C_{el}/T$  en fonction de la température et du dopage. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent avec la Fig. 1.5, la SF des cuprates passe d'une poche de trous centrée en  $M$  à une poche d'électrons centrée en  $\Gamma$  pour un dopage  $p_{vHs}$  qui correspond à un point de van Hove. Cela va compliquer l'interprétation des résultats, puisqu'il sera a priori possible d'attribuer une dépendance en température de la chaleur spécifique, potentiellement causée par la présence d'un PCQ, à la présence d'une vHs.

En réalité, la dispersion des porteurs de charge des cuprates n'est pas parfaitement 2D : leur SF est un cylindre dont la section est modulée selon l'axe  $c \parallel z$ . À cause de cette dispersion en  $z$ , les tranches de la SF à différentes valeurs de  $k_z$  vont passer le point de van Hove pour des valeurs de dopages différentes. La SF sera purement de type électron pour tout  $k_z$  pour les dopages au-dessus de  $p_e$  et purement de type trou en dessous de  $p_h$ . Entre ces deux dopages, la vHs aura lieu pour des valeurs de  $k_z$  différentes, ce qui aura pour effet de transformer la divergence de la densité d'états électroniques en un plateau de largeur  $p_e - p_h$ , représenté sur la Fig. 2.1 a).

De plus, les quasi-particules qui forment la SF ne sont pas parfaitement définies, *i.e.* elles possèdent un temps de vie  $\tau$  fini. Si les quasi-particules étaient parfaitement définies ( $1/\tau = 0$ ), la vHs prendrait la forme que nous venons de présenter et la densité d'états électroniques divergerait. Comme elles ne le sont pas, l'incertitude sur leur énergie, donnée

par la relation de Heisenberg  $\Delta E \sim \hbar/\tau$ , étale la vHs sur une gamme d'énergie  $\Delta E$ , ce qui remplace la divergence de la densité d'états électroniques par une fonction plus étalée, comme le montre la Fig. 2.1 b).

Ces deux phénomènes ont également un impact sur la dépendance en température de  $C_{el}/T$  induite par la vHs. La présence de ces deux échelles d'énergies :  $\hbar/\tau$  associée au temps de vie des quasi-particules et de la dispersion  $t_z$ , va introduire deux températures de coupure en dessous desquelles la dépendance anormale de  $C_{el}/T$  cesse et retrouve un comportement métallique standard.

En prenant en compte ces deux effets, il est donc possible de distinguer les signatures d'une vHs de celles d'un PCQ, que nous allons présenter à la fin de ce chapitre.

### 2.2.3 Effet de la supraconductivité

Comme nous venons de le voir, les électrons au niveau de Fermi contribuent à la chaleur spécifique et leur contribution est quantifiée par leur densité d'états électroniques. Maintenant, nous allons voir comment leur chaleur spécifique est modifiée par la supraconductivité, lorsque les électrons s'apparient et qu'un gap  $\Delta(\mathbf{k})$  s'ouvre au niveau de Fermi. La théorie de la supraconductivité décrite en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer [2], montre que les nouvelles excitations dans l'état supraconducteur sont des quasi-particules qui suivent la relation de dispersion (définie par rapport au potentiel chimique) :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2}, \quad (2.18)$$

où  $\xi(\mathbf{k})$  est la relation de dispersion en l'absence de gap (également définie par rapport au potentiel chimique). Dans le cas traité par la théorie BCS, le gap  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta$  est isotrope (de type *s*). Ainsi, la relation de dispersion des quasi-particules admet un gap de largeur  $2\Delta$  au niveau de Fermi et les excitations (électrons au-dessus du gap et trous en dessous) suivent une statistique de FD  $f(\epsilon_{\mathbf{k}}, T) = [1 + e^{\epsilon_{\mathbf{k}}/k_B T}]^{-1}$ . Comme pour le liquide de Fermi, la dépendance en température de la distribution de FD va donner naissance à une chaleur spécifique, due aux excitations thermiques de l'état fondamental du supraconducteur.

**Dépendance en température** La chaleur spécifique dans l'état supraconducteur  $C_s(T)$  est déterminée grâce à l'entropie statistique obtenue avec la distribution de FD, en prenant en compte la relation de dispersion des quasi-particules dans la phase supraconductrice (2.18), qui donne :

$$C_s(T) = \frac{2}{T} \sum_{\mathbf{k}} - \frac{\partial f(\epsilon_{\mathbf{k}}, T)}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \left( \epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \frac{1}{2k_B T} \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right). \quad (2.19)$$

Le premier terme entre parenthèses donne la contribution due au changement de population des états  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  par la variation de la statistique de FD. En un sens, il est l'équivalent de l'équation (2.13) avec la relation de dispersion des nouvelles quasi-particules (2.18). Ce terme est égale à la chaleur spécifique électronique de l'état normal lorsque la température

est supérieure à  $T_c$ . Quant au second terme, il représente la chaleur spécifique due à la variation du gap avec la température.

Pour un supraconducteur de type  $s$ , on trouve que la chaleur spécifique présente une discontinuité à  $T_c$ , caractéristique d'une transition du deuxième ordre. En couplage faible, l'amplitude du saut à  $T_c$  est directement reliée à la chaleur spécifique dans l'état normal  $\Delta C = 1.43 \times C_N(T_c)$  et la chaleur spécifique à basse température vaut :

$$C_{\text{type-}s}(T) = 2g(E_F) \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0^5}{T^3}} e^{-\Delta_0/k_B T}, \quad (2.20)$$

où  $\Delta_0$  est la valeur du gap à température nulle. On reconnaît une loi d'activation thermique caractéristique d'excitations gappées, due au gap dans le spectre des quasi-particules. Cette expression n'est pas valable pour un supraconducteur possédant un gap de symétrie  $d$  comme les cuprates, dont la dépendance en  $\mathbf{k}$  est donnée par l'équation (1.3). Contrairement au cas précédent où les excitations étaient gappées pour tous  $\mathbf{k}$ , un gap supraconducteur de type  $d$  est nul pour tout  $|k_x| = |k_y|$ , c'est-à-dire pour des vecteurs d'onde dans les directions nodales  $(\pm\pi, \pm\pi)$  du réseau réciproque. Comme toutes les excitations ne sont plus gappées, la chaleur spécifique a un comportement en température différent du cas isotrope, dont la détermination n'est pas triviale et peut être trouvée dans les références [104, 105] :

$$C_{\text{type-}d}(T) = 3.29 \frac{k_B \gamma}{\Delta_0} T^2 = \alpha T^2, \quad (2.21)$$

où  $\gamma$  est le coefficient de Sommerfeld trouvé en (2.15). Comme attendu, la chaleur spécifique dans un supraconducteur de type  $d$  ne suit plus une loi d'activation thermique, car le gap s'annule graduellement aux nœuds où les quasi-particules peuvent être excitées continûment, ce qui donne lieu à une chaleur spécifique en  $T^2$ . Cette expression change radicalement du comportement exponentiel trouvé en (2.20) pour un supraconducteur de type  $s$ . La comparaison entre la dépendance en température de la chaleur spécifique d'un supraconducteur de type  $s$  et de type  $d$  est illustrée en Fig. 2.2 a).

**Effet du désordre** En présence de désordre, les paires de Cooper peuvent être diffusées de manière élastique d'un couple de vecteurs d'onde de valeurs initiales  $(k, -k)$  vers des valeurs finales  $(k', -k')$ .

Pour un gap isotrope, l'amplitude et la phase du paramètre d'ordre supraconducteur de l'état initial et final sont identiques, la paire est ainsi conservée après le processus de diffusion. La supraconductivité de type  $s$  est donc robuste par rapport à la présence de désordre. Il n'existe donc pas de quasi-particules excitées à  $T = 0$  puisqu'elles sont toutes gappées et par conséquent, la densité d'états électroniques est nulle (tout comme la chaleur spécifique électronique).

Dans le cas d'un supraconducteur anisotrope où le paramètre d'ordre supraconducteur change d'amplitude et de signe en fonction du vecteur d'onde, comme un supraconducteur de type  $d$ , la diffusion d'un électron d'une paire vers une région où le gap est nul ou de

signe opposé fait perdre la cohérence de phase de la paire. La paire est donc brisée en deux quasi-particules séparées, c'est le phénomène de brisure de paires (*pair-breaking*) causé par des impuretés (non magnétiques). Ainsi, pour un supraconducteur de type *d*, la présence de quasi-particules générées par la diffusion avec les impuretés donne lieu à une densité d'états électroniques finie à  $T = 0$ , responsable d'une chaleur spécifique électronique résiduelle  $\gamma_r$ .

La valeur  $\gamma_r$  peut varier de 0 en l'absence d'impureté, jusqu'à une valeur maximale  $\gamma_n$  qui correspond à la chaleur spécifique électronique du matériau dans l'état normal, dans le cas où toutes les paires sont brisées. Il paraît évident que plus les processus de diffusion sont nombreux, plus le nombre de paires brisées sera élevé et le terme résiduel proche de  $\gamma_n$ . Il a été déterminé [106] que le terme résiduel est en fait corrélé avec le rapport entre le gap du matériau et le taux de diffusion des quasi-particules  $\Delta_0/\tau$ . La supraconductivité est totalement détruite par les impuretés ( $\gamma_r = \gamma_n$ ) lorsque le taux de diffusion excède une valeur critique  $\tau_c \sim 0.4\Delta_0$  [106].

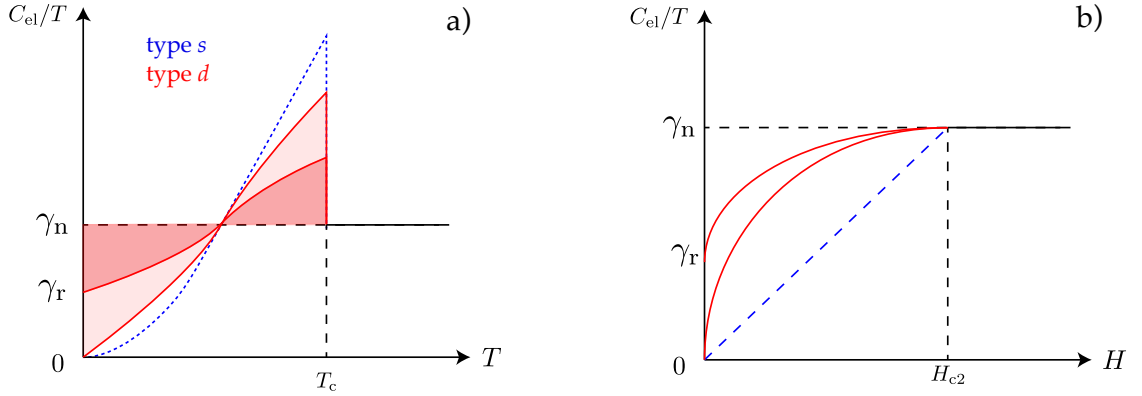


FIGURE 2.2 Dépendance en température et champ magnétique de la chaleur spécifique électronique dans la phase supraconductrice d'un supraconducteur de type *s* en bleu et de type *d* en rouge. a) Dépendance en température en champ nul, montrant l'augmentation dans la phase supraconductrice, le saut à la température critique et la saturation dans l'état normal à  $\gamma_n$ , avec et sans terme résiduel  $\gamma_r$ . b) Dépendance en champ magnétique à température nulle, montrant l'augmentation de la chaleur spécifique dans l'état mixte en dessous de  $H_{c2}$  et la saturation dans l'état normal à  $\gamma_n$ , avec et sans terme résiduel  $\gamma_r$ .

**Dépendance en champ magnétique** La dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique électronique dans un supraconducteur de type II provient de la contribution des cœurs de vortex. Pour rappel, l'application d'un champ magnétique dans un supraconducteur de type II entraîne la nucléation de vortex au sein de la phase supraconductrice, dans ce que l'on appelle l'état mixte. La densité de vortex dans l'état mixte est  $\frac{B}{\Phi_0}$  et dépend exclusivement de l'amplitude du champ magnétique appliqué  $B$  et du quantum de flux  $\Phi_0$  porté par chaque vortex. Le cœur des vortex, de taille  $\sim \xi^2$ , possède une chaleur spécifique propre qui est celle de l'état normal  $\gamma_n$ . Ainsi, la chaleur spécifique dans l'état mixte (pour  $H_{c1} \ll H$ ) d'un supraconducteur de type II possédant un gap isotrope est exclusivement

due à la contribution de l'état normal localisée dans les cœurs de vortex et vaut :

$$C_{\text{type-s}}(H)/T = \gamma_n \frac{B\xi^2}{\Phi_0} = \gamma \frac{H}{H_{c2}}. \quad (2.22)$$

Pour un supraconducteur de type  $d$ , la chaleur spécifique ne provient pas seulement des excitations localisées dans les cœurs de vortex, mais principalement de celles des quasi-particules non gappées situées autour des régions nodales en dehors des vortex. La dépendance (non triviale) en champ magnétique à basse température ( $T/T_c \ll (H/H_{c2})^{1/2} \ll 1$ ) pour  $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$  a été calculée par Volovik [107] :

$$C_{\text{type-d}}(H)/T \approx \gamma_n \sqrt{\frac{H}{H_{c2}}}. \quad (2.23)$$

Pour les températures plus élevées  $(H/H_{c2})^{1/2} \ll T/T_c \ll 1$ , l'évolution de la chaleur spécifique avec le champ retrouve un comportement linéaire similaire à celui observé dans les supraconducteurs de type  $s$  [104]. La chaleur spécifique d'un supraconducteur de type  $d$  à bas champ augmente plus rapidement que celle d'un supraconducteur de type  $s$ , en raison de la présence des quasi-particules non localisées. Dans les deux cas, au-delà de  $H_{c2}$  la chaleur spécifique sature, la supraconductivité est détruite et l'état normal qui donne naissance à la supraconductivité est atteint. La comparaison de la dépendance en champ magnétique pour un supraconducteur de type  $s$  et de type  $d$  est illustrée en Fig. 2.2 b). Tout au long de mon doctorat, nous avons cherché à détruire l'état supraconducteur de nos échantillons en appliquant des champs magnétiques supérieurs à  $H_{c2}$  afin de déterminer la chaleur spécifique intrinsèque de l'état normal. La saturation de la chaleur spécifique électronique au-delà de  $H_{c2}$  constitue pour nous le critère de la destruction de la phase supraconductrice.

#### 2.2.4 Systèmes à deux niveaux : anomalies de Schottky

La supraconductivité n'est pas le seul phénomène pouvant donner lieu à des niveaux énergétiques gappés. Un système quantique à deux niveaux séparés par un gap  $\Delta$  peut être excité thermiquement, ce qui donne une contribution à la capacité thermique appelée anomalie de Schottky :

$$C_{\text{Sch}} = Nk_B \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2}, \quad (2.24)$$

où  $N$  est le nombre de systèmes à deux niveaux (pour nous, l'expression de la chaleur spécifique se fait simplement en remplaçant  $N$  par le nombre de systèmes à deux niveaux par plan  $\text{CuO}_2$ ).

On distingue les deux comportements limites de cette expression, lorsque l'énergie thermique est respectivement très faible ou très grande devant l'énergie du gap :

$$C_{\text{Sch}} \approx \begin{cases} Nk_B \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 e^{-\Delta/k_B T}, & \text{si } k_B T \ll \Delta \\ Nk_B \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2, & \text{si } k_B T \gg \Delta. \end{cases} \quad (2.25)$$

Lorsque l'énergie thermique est bien inférieure au gap entre les niveaux, la capacité thermique suit donc une loi d'activation thermique. En augmentant la température, elle admet un maximum pour  $\Delta \approx k_B T$ , avant de diminuer de manière inversement proportionnelle au carré de la température lorsque le gap devient inférieur à l'énergie thermique. L'origine de ce gap en énergie peut être diverse, ici nous allons détailler les anomalies de Schottky que l'on observe le plus généralement, dues à la présence de niveaux magnétiques électroniques et nucléaires, dont la dégénérescence est levée par effet Zeeman et couplage hyperfin.

Il est également possible de déterminer la contribution à la capacité thermique d'une anomalie de Schottky pour un système à plus de deux niveaux et avec des niveaux dégénérés. Cela complique fortement les expressions des anomalies, nous renvoyons aux résultats de la référence [108] pour plus de détails. Nous verrons par la suite que l'hypothèse d'anomalies de Schottky à deux niveaux non dégénérés permet de bien décrire tous nos résultats.

### Contribution des spins électroniques

Prenons le cas plus évident d'un système à deux niveaux : celui du paramagnétisme d'électrons dont le moment magnétique total est  $\mu_J = \mu_B g_J J$ , où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $g_J$  est le facteur de Landé et  $J$  l'opérateur de spin total. L'application d'un champ magnétique  $H$  sur ce système a pour effet de lever la dégénérescence des niveaux magnétiques d'énergie  $E_J = H \times \mu_J$  par effet Zeeman, donnant lieu à un gap  $\Delta(H) = 2H \times \mu_J$  (en considérant uniquement les deux niveaux extrêmes). L'effet Zeeman sur un ensemble de  $N$  spins donne donc lieu à une anomalie de Schottky :

$$\frac{C_{\text{Sch}}}{T} = \frac{N}{k_B T^3} \Delta(H)^2 \frac{e^{\Delta(H)/k_B T}}{(1 + e^{\Delta(H)/k_B T})^2}, \quad (2.26)$$

qui dépend à la fois de la température et du champ magnétique et dont le comportement est illustré en Fig. 2.3 a).

### Contribution des spins nucléaires

La contribution des spins nucléaires est très souvent observée à basse température. Celle-ci est due à l'interaction hyperfine entre les moments magnétiques des électrons  $\mu_J$  et ceux des noyaux  $\mu_I$ , qui lève la dégénérescence des niveaux magnétiques atomiques même en l'absence de champ. Lors de l'application d'un champ magnétique, l'effet Zeeman sépare davantage les niveaux nucléaires, ouvrant un gap  $\Delta_{\text{hyp}}(H) \approx \Delta_{\text{hyp}}^0 + H \times \mu_I$  (où le premier terme provient de l'interaction hyperfine et le deuxième de l'effet Zeeman). Le magnéton de Bohr nucléaire, inversement proportionnel à la masse des nucléons, est beaucoup plus petit que le magnéton de Bohr électronique. Ainsi, les gaps nucléaires typiques ont des échelles d'énergie beaucoup plus faibles que celles des gaps Zeeman électroniques et sont bien moins sensibles au champ magnétique. La présence de ce gap nucléaire donne lieu à l'observation d'une anomalie de Schottky hyperfine lors de la mesure de la chaleur spécifique des matériaux à basse température, typiquement en dessous de 1 K. Pour les températures



atteignables expérimentalement, les anomalies de Schottky nucléaires ont la forme :

$$\frac{C_{\text{hyp}}}{T} \approx \frac{N}{k_B T^3} (\Delta_{\text{hyp}}(H))^2, \quad (2.27)$$

qui dépend également de la température et du champ magnétique, mais contrairement aux anomalies de Schottky électroniques, la faible amplitude du gap implique que seule la limite  $k_B T \gg \Delta_{\text{hyp}}(H)$  est accessible. L'illustration du comportement ce type d'anomalie en fonction de la température et du champ magnétique est visible en Fig. 2.3 b).

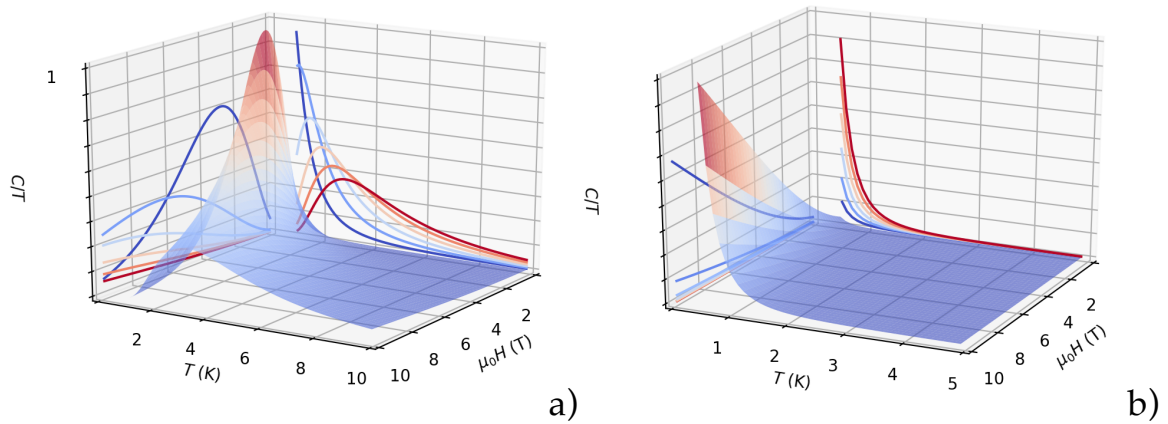


FIGURE 2.3 Dépendance en température et champ magnétique de  $C_{\text{Sch}}/T$  en unité relative. Les lignes de projections illustrent les variations à température ( $H, T_0$ ) et champ ( $H_0, T$ ) fixes. Les faibles valeurs de  $H_0, T_0$  sont en bleu et les fortes valeurs en rouge. a) Dans le cas général, typique d'une anomalie de Schottky due à des moments magnétiques électroniques. b) Dans le cas  $k_B T \ll \Delta$  typique d'une anomalie de Schottky nucléaire.

En pratique, bien que les anomalies de Schottky soient parfaitement comprises sur le plan théorique et qu'il soit possible de distinguer les anomalies d'origine nucléaire et électronique, il est difficile de déterminer avec certitude leur origine. Elles peuvent provenir directement d'éléments magnétiques intrinsèques au matériau (comme dans Nd-LSCO où les ions néodyme ont un moment magnétique), de lacunes en oxygène ou d'autres impuretés magnétiques.

Ces contributions ne donnent aucune information sur les propriétés électroniques du système et par conséquent, elles ne représentent pour nous que des contributions "parasites". Les anomalies de Schottky d'origine électronique sont généralement problématiques lorsque le champ magnétique est faible (en dessous de 18 T). Lorsque le gap Zeeman est fortement augmenté par l'application de forts champs magnétiques (qui sont initialement appliqués pour détruire la supraconductivité), la gamme de température sur laquelle ces contributions sont importantes peut être repoussée au-dessus de la gamme de température d'intérêt (typiquement 0.3 K jusqu'à 4 K), où elles deviennent négligeables. Nous verrons cela dans Nd-LSCO, Tl2201 et Hg1201. Lorsqu'il s'agit d'anomalies de Schottky d'origine nucléaire, la



faible valeur du gap hyperfin et du magnéton de Bohr nucléaire rend impossible l'application de champ magnétique suffisamment grand pour avoir  $k_B T \gg \Delta$ . Par conséquent, plus le champ augmente et plus la contribution de l'anomalie Schottky hyperfine devient importante et peut dominer la chaleur spécifique totale. À basse température, cela peut compliquer l'observation d'autres contributions dépendante de la température.

Tout l'enjeu des mesures de chaleur spécifique est donc de déterminer les gammes de champ et de température sur lesquelles les anomalies de Schottky sont suffisamment faibles pour permettre de déterminer les autres contributions, notamment la chaleur spécifique électronique.

### 2.2.5 Effet de la criticalité quantique

Lorsqu'un système à température nulle est modifié par un paramètre de contrôle  $g$  qui permet de faire varier continûment son hamiltonien (cela peut être la pression, le dopage chimique, le champ magnétique, etc.), l'état fondamental peut changer lorsque le paramètre de contrôle atteint une valeur particulière  $g_c$  où le système subit une transition de phase quantique. Le système passe d'une phase ordonnée quantique à  $r = \frac{g-g_c}{g_c} < 0$ , à une phase désordonnée par les fluctuations quantiques pour  $r > 0$ , comme le montre la Fig. 2.4).

Contrairement aux transitions de phases classiques où ce sont les fluctuations thermiques (inexistantes ici à température nulle) qui régissent le passage de la phase ordonnée à la phase désordonnée, ce sont ici les fluctuations quantiques associées au principe d'incertitude de Heisenberg qui entraînent la destruction de l'ordre. En ce sens, ces transitions de phases sont dites quantiques. Lorsque  $g$  s'approche de  $g_c$ , l'écart énergétique entre l'état ordonné et désordonné diminue et la relation d'incertitude sur l'énergie permet au système de passer de l'un à l'autre sur des échelles de temps et de distance suffisamment courtes. Ceci entraîne, comme à un point critique classique, des fluctuations du paramètre d'ordre de la phase ordonnée sur des échelles de longueur  $\xi$  et de temps  $\tau$  qui divergent à l'approche du point critique en suivant des lois de puissance [109] :

$$\xi \sim |r|^{-\nu} \quad \tau \sim \xi^z \sim |r|^{-\nu z}. \quad (2.28)$$

À  $g = g_c$ , le système n'est ni dans l'état ordonné, ni dans l'état désordonné, mais dans une complexe superposition d'états quantiques [110], donnant lieu à des propriétés physiques radicalement différentes de celles des états fondamentaux de part et d'autre de ce que l'on appelle un point critique quantique (PCQ).

Si l'état du système est sondé sur une échelle de distance ou de temps plus grande que  $\xi$  ou  $\tau$ , alors le système apparaît comme étant dans l'état fondamental associé à sa position par rapport au PCQ. Dans le cas contraire, le système apparaît, comme au PCQ, dans une complexe superposition d'états quantiques.

La température définit une longueur thermique (longueur de de Broglie)  $L_\tau \sim \hbar/k_B T$ . Lorsque  $L_\tau > \xi$ , la température excite l'état fondamental du système, mais lorsque  $L_\tau < \xi$ ,

c'est la superposition d'états quantiques qui est excitée. Ainsi, pour des températures suffisamment basses de part et d'autre de  $g_c$ , le système a ses excitations usuelles. À température finie, l'effet de la criticalité quantique est visible sur une large gamme de paramètre de contrôle, qui définit une zone de criticalité quantique en forme d'éventail au-dessus du point critique quantique, illustrée en Fig. 2.4, où les effets de la criticalité peuvent être observés expérimentalement.

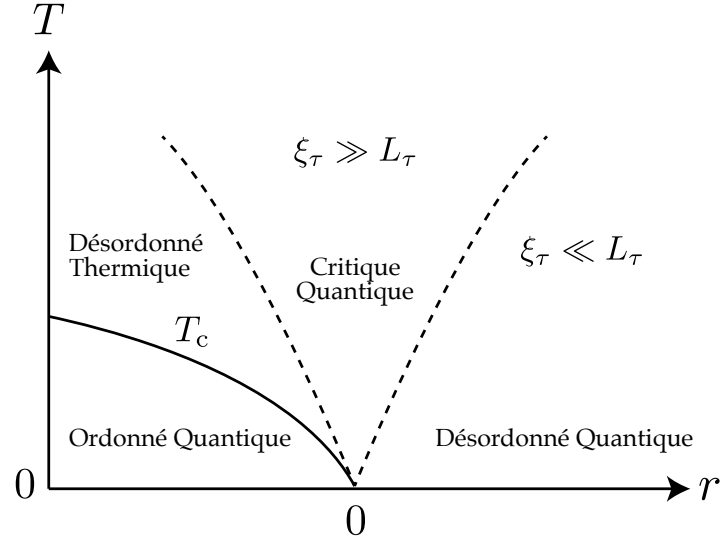


FIGURE 2.4 Diagramme de phase température - paramètre de contrôle schématisant d'un point critique quantique. Par variation d'un paramètre de contrôle extérieur, la température d'apparition de la phase ordonnée s'annule continûment jusqu'à un point critique quantique en  $r = 0$ , qui sépare la phase ordonnée de la phase désordonnée (quantique) à température nulle. Au-dessus du point critique quantique apparaît un éventail de criticalité quantique dans laquelle les signatures du point critique quantique sont observables à température finie (voir texte).

À l'approche du PCQ, la longueur et le temps de corrélation deviennent les seules échelles pertinentes du système. Par conséquent, la densité d'énergie libre  $f(r, T)$  doit prendre une forme invariante d'échelle. La différence entre une transition de phase thermique et une transition de phase quantique provient de l'échelle d'énergie caractéristique de la transition, qui n'est plus  $k_B T$  mais  $\hbar/\tau$ . L'énergie libre, proportionnelle à une énergie par unité de volume, doit donc se transformer comme  $\xi^{-d} \times \tau^{-1} \sim \xi^{-(z+d)}$  et ses paramètres  $r$  et  $T$  sont eux homogènes à  $\xi^{-1/\nu}$  et  $\xi^{-z}$ . L'énergie libre doit donc prendre la forme invariante d'échelle :

$$f(r, T) \propto \xi^{-(z+d)} f(r\xi^{1/\nu}, T\xi^z). \quad (2.29)$$

Cette expression signifie simplement que la densité d'énergie libre reste homogène par changement de la longueur de corrélation. Les propriétés du système, dictées par son énergie libre, ne sont donc plus dépendantes de ses détails microscopiques, mais de ses exposants critiques  $z$  et  $\nu$  et de sa dimensionnalité, c'est-à-dire de la classe d'universalité

de la transition. En remplaçant  $\xi$  par  $T^{-1/z}$  et  $r^{-\nu}$ , le deuxième paramètre de la fonction devient constant et l'on obtient :

$$f(r, T) \propto T^{(z+d)/z} \phi_T(r/T^{1/\nu z}) \quad (2.30)$$

$$\propto r^{\nu(z+d)} \phi_r(T/r^{\nu z}). \quad (2.31)$$

La chaleur spécifique est ensuite obtenue par l'équation (2.1), lorsque le PCQ est approché en diminuant la température au voisinage de  $r = 0$  ou en diminuant  $r$  à basse température :

$$\frac{C(r \rightarrow 0, T)}{T} \sim T^{(d-z)/z} \quad \text{et} \quad \frac{C(r, T \rightarrow 0)}{T} \sim r^{\nu(d-z)}. \quad (2.32)$$

La chaleur spécifique a donc un comportement en loi de puissance singulièrement différent de celui attendu, par exemple, pour un liquide de Fermi (2.15) et dépend bien entendu des exposants critiques et de la dimensionnalité du système. Lorsque la dimensionnalité du système  $d$  est égale à l'exposant critique dynamique  $z$ , seules des corrections logarithmiques subsistent et l'on observe une divergence logarithmique de la chaleur spécifique en fonction de la température et du paramètre de contrôle [111] :

$$\boxed{\frac{C}{T} \sim -\ln(T/T_0)} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{C}{T} \sim -\ln(|r|)}. \quad (2.33)$$

Bien qu'il puisse sembler être un cas particulier, le cas  $z = d$  représente en réalité de nombreux systèmes, notamment les matériaux (quasi)bidimensionnels au voisinage d'une transition AF, caractérisée par un exposant critique dynamique  $z = 2$ . Ci-dessous, nous allons présenter deux exemples de systèmes dans lesquels un tel PCQ a été identifié, afin d'illustrer les deux expressions (2.33) : le fermion lourd  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  et le supraconducteur à base de fer  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ .

### Dans le fermion lourd $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$

C'est dans ce système que les signatures d'un PCQ en chaleur spécifique sont les plus flagrantes [112], car les fermions lourds sont connus pour avoir des chaleurs spécifiques électroniques très élevées. À bas dopage en or  $x$ ,  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  est un métal paramagnétique, le dopage a pour effet de modifier le couplage entre les électrons de conduction et les électrons  $f$  localisés du cérium, faisant ainsi varier leur interaction magnétique. Au-delà d'un dopage critique  $x_c = 0.1$ , le système s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous d'une température de Néel  $T_N$ , qui augmente avec le dopage au-delà de  $x_c$ . En diminuant le dopage, le paramètre d'ordre magnétique s'annule donc continûment pour devenir nul à  $x_c = 0.1$  en un PCQ AF, comme le montre la Fig. 2.5 a).

Au PCQ ( $x = 0.1 = x_c$ ), la chaleur spécifique montre un comportement logarithmique de 4 K à 50 mK, comme l'illustre la Fig. 2.5 b), ce qui est en parfait accord avec l'équation (2.33). À plus fort dopage ( $x_c < x$ ), on observe un *kink* à  $T_N$  lorsque l'ordre AF s'instaure. À plus faible dopage ( $x < x_c$ ), lorsque la température diminue,  $C/T$  dévie de son comportement

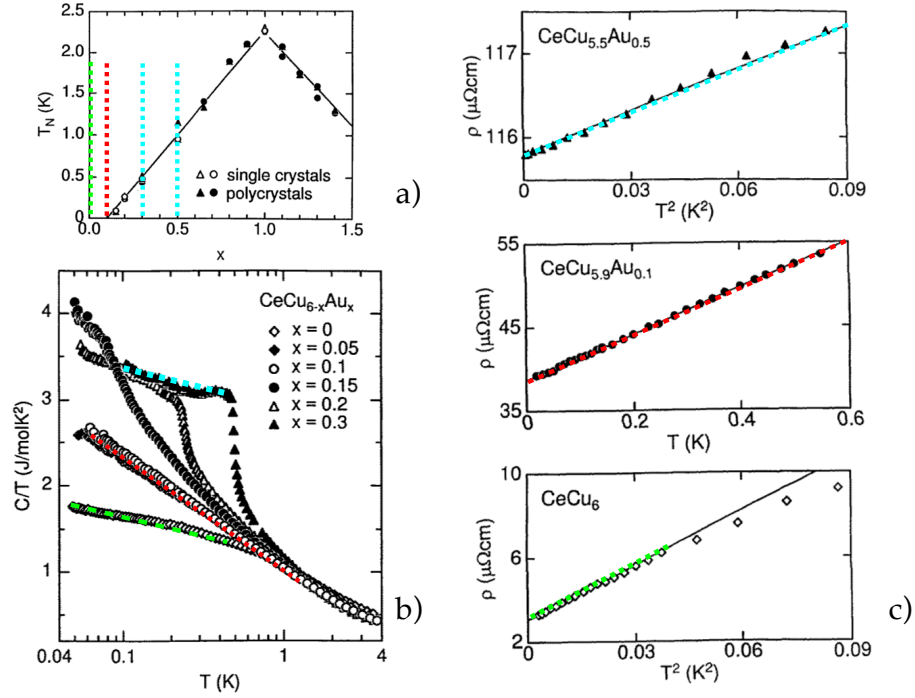


FIGURE 2.5 a) Évolution de la température de Néel  $T_N$  avec le taux de dopage en or dans  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  montrant la fin de l'ordre AF à un PCQ pour  $x_c = 0.1$ . b) Dépendance en température de  $C/T$  en échelle semi-logarithmique pour différentes valeurs de  $x$ . c) Dépendance en température de la résistivité à  $x = 0.5$  et  $0$  tracée en  $T^2$  et à  $x = 0.1 = x_c$  en échelle linéaire. Les pointillés indiquent les dopages  $x = 0.5 - 0.3 > x_c$  en cyan,  $x = 0.1 = x_c$  en rouge et  $x = 0 < x_c$  en vert. Figures issues de la référence [112].

logarithmique et revient progressivement vers un régime indépendant de la température. Ce retour graduel est en fait un *crossover* entre la zone critique quantique et le liquide de Fermi (désordonné quantique) de la Fig. 2.4.

La résistivité a également un comportement particulier au voisinage du PCQ : elle est linéaire en température, contrairement au comportement quadratique typique du liquide de Fermi. Ce comportement, bien que théoriquement difficile à concilier avec la présence d'une dépendance logarithmique de la chaleur spécifique [111], est communément admis comme étant une signature forte de la proximité à un PCQ. De part et d'autre du PCQ à  $x = 0$  et  $x = 0.5$ , la résistivité est quadratique en température, comme attendu dans un liquide de Fermi, voir Fig. 2.5 c).

Le PCQ peut également être atteint par application de pression hydrostatique, qui joue le rôle inverse du dopage en or. Lorsque le PCQ est approché à dopage fixé par application de pression, les mêmes signatures sont observées [112]. En appliquant un champ magnétique, les fluctuations magnétiques sont détruites et le comportement de type liquide de Fermi est rétabli, à la fois en chaleur spécifique et en résistivité. Ceci prouve que ce sont les fluctuations

magnétiques au voisinage de l'instabilité AF qui sont à l'origine des signatures particulières [112] observées dans  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ .

### Dans le supraconducteur à base de fer $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$

Un PCQ AF similaire est également présent dans le supraconducteur à base de fer  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . À dopage en phosphore nul  $x = 0$  et à température ambiante, ce système est un métal paramagnétique qui s'ordonne antiferromagnétiquement lorsqu'il est refroidi en dessous de  $T_N \approx 135$  K [76]. Le dopage en phosphore réduit continûment la température de Néel et l'ordre magnétique est supprimé pour  $x_c = 0.3$ , où se situe le PCQ, voir Fig. 2.6.

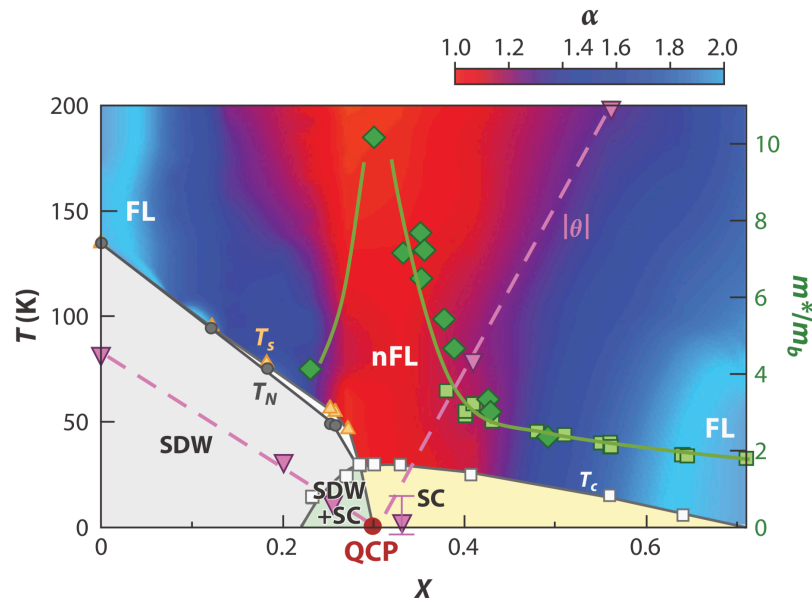


FIGURE 2.6 Diagramme de phase température en fonction du dopage en phosphore de  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  issu de la référence [76]. L'ordre antiferromagnétique en dessous de  $T_N$ , la température de Curie-Weiss  $\Theta$  et le dôme supraconducteur sous  $T_c$ . L'échelle de couleur représente le coefficient de la loi de puissance de la résistivité en fonction de la température. L'échelle de droite représente l'augmentation de masse par rapport à la masse de bande, avec les données issues du saut de chaleur spécifique (losanges verts foncés) et d'oscillations quantiques (carrés verts clairs), montrant une forte augmentation au voisinage du PCQ à  $x_c = 0.3$ .

Comme pour  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ , la résistivité est linéaire en température dans un éventail au-dessus de  $x_c = 0.3$ , alors qu'elle est quadratique ailleurs. À l'approche du PCQ, l'amplitude du saut de chaleur spécifique [113] (lié à la chaleur spécifique dans l'état normal), augmente de manière significative comme le montre la Fig. 2.6. Le comportement du saut à l'approche de  $x_c = 0.3$  semble suivre  $\Delta C/T_c \sim \ln(|x - x_c|)$  et peut être expliqué par une augmentation de  $C_{el}/T$  au voisinage du PCQ comme nous l'avons vu avec l'équation (2.33). Les auteurs de la référence [113] montrent que la masse effective déterminée à partir de la dépendance en température des OQ observées dans ce système augmente également à l'approche du PCQ.

Cet accord entre les mesures de chaleur spécifique et d'OQ semble contradictoire avec les résultats obtenus dans le composé  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Dans ce système, aucune augmentation de la masse effective issue des OQ n'est observée [114] au voisinage d'un PCQ magnétique autour duquel  $C_{\text{el}}/T$  montre une forte augmentation en  $\ln(T)$ , caractéristique d'un PCQ [115]. En revanche, dans l'état métallique loin du PCQ, les valeurs de masses effectives déterminées par les OQ et en chaleur spécifique sont en bon accord [115]. À proximité d'un PCQ, bien que l'on s'attende à ce que les fluctuations quantiques entraînent une augmentation de la masse effective déterminée par les OQ, la comparaison directe avec la masse effective obtenue en chaleur spécifique à partir de l'équation 2.16 est loin d'être triviale.

## 2.2.6 Résumé

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la chaleur spécifique est une sonde de choix, car elle est sensible à de nombreuses contributions. Cela a un prix, celui du travail d'analyse nécessaire à différencier et déterminer ces différentes contributions.

Comme nous nous intéressons aux propriétés électroniques des cuprates, la contribution que nous cherchons à déterminer est naturellement celle des électrons  $C_{\text{el}}/T$ , vue dans la section 2.2.2. Pour un métal standard, elle est constante à  $T \rightarrow 0$  et nous renseigne notamment sur la densité d'états électroniques et donc sur la renormalisation de la masse effective des porteurs. Au voisinage de points particuliers où des transitions ont lieu, comme les points de van Hove ou les points critiques quantiques, la chaleur spécifique montre un comportement particulier, comme nous l'avons vu dans les sections 2.2.2 et 2.2.5, ce qui en fait une technique efficace pour déterminer la présence de ces transitions.

La présence de supraconductivité a pour effet de réduire la valeur de  $C_{\text{el}}/T$  à basse température, comme nous l'avons vu dans la section 2.2.3. En appliquant un champ magnétique suffisamment élevé, la supraconductivité est détruite et la chaleur spécifique électronique prend sa valeur de l'état normal non supraconducteur.

La chaleur spécifique totale est généralement dominée par  $C_{\text{el}}/T$  à basse température, tandis que la contribution des phonons  $C_{\text{ph}}/T$  qui contient des informations sur le réseau cristallin, domine à haute température, voir section 2.2.1. Pour nous,  $C_{\text{ph}}/T$  n'est pas d'une importance particulière et il est généralement simple de différencier  $C_{\text{ph}}/T$  et  $C_{\text{el}}/T$ , sauf lorsque  $C_{\text{el}}/T$  dépend de la température, par exemple au voisinage d'un PCQ.

Finalement, les anomalies de Schottky électroniques et nucléaires, discutées en section 2.2.4, peuvent prendre des valeurs élevées qui empêchent la détermination des autres contributions, car elles dépendent fortement du champ magnétique et de la température. Nous nous débarrassons de ces contributions parasites en trouvant des gammes de température et de champ magnétique sur lesquels elles sont absentes et lorsque cela n'est pas possible, nous étudions leur comportement afin de pouvoir les soustraire de la chaleur spécifique totale.

## Chapitre 3

# Chaleur spécifique : aspect expérimental

Maintenant que nous avons décrit l'intérêt de connaître la chaleur spécifique au travers des différentes contributions, nous allons voir au long de ce chapitre comment la déterminer en pratique. Pour connaître la chaleur spécifique (grandeur intensive) d'un système, nous devons mesurer la capacité thermique (grandeur extensive) d'un échantillon, puis la normaliser par une quantité de matière. Pour les cuprates, la chaleur spécifique est usuellement calculée par mole de  $\text{CuO}_2$ .

La mesure de la capacité thermique, la calorimétrie, se base toujours sur l'équation (2.2), qui stipule que la capacité thermique est la grandeur thermodynamique qui relie l'élévation de la température d'un système à sa variation de quantité de chaleur. Pour mesurer la capacité thermique d'un système, il suffit d'être en mesure de lui échanger une quantité de chaleur de façon contrôlée tout en mesurant sa température.

Expérimentalement, il existe plusieurs moyens d'y parvenir, et ainsi plusieurs techniques de calorimétrie : la méthode adiabatique par exemple, dans laquelle un échantillon isolé thermiquement est chauffé avec une quantité de chaleur connue, puis l'élévation de température est déterminée après stabilisation ; ou la méthode quasi adiabatique, qui nécessite d'envoyer une puissance continue et de mesurer le taux d'échauffement de l'échantillon en fonction du temps. En pratique, la condition d'adiabaticité est difficile à réaliser, car les échanges de chaleur vers l'extérieur sont toujours présents, tandis que le faible taux d'échange thermique empêche de fixer simplement la température de l'échantillon.

Pour pallier à cela, il est possible de déterminer la capacité thermique d'un échantillon connecté à un thermostat via à une fuite thermique, en mesurant l'évolution dynamique de sa température lorsqu'il est chauffé. Par exemple, avec la méthode de calorimétrie par temps de relaxation, le chauffage de l'échantillon entraîne une évolution temporelle de sa température vers une valeur d'équilibre qui suit une loi exponentielle dont la constante de temps est proportionnelle à sa capacité thermique.

Ces techniques usuelles ne permettent généralement que de déterminer la capacité thermique "point par point", ce qui rend les mesures en fonction de la température longues et ne permet pas de mesurer la capacité thermique en fonction du champ magnétique à



température fixée. Pour ces raisons, j’ai utilisé au cours de mon doctorat une technique de calorimétrie plus adaptée à nos contraintes expérimentales : la calorimétrie alternative (AC). Cette méthode repose sur la détermination de la capacité thermique grâce à une puissance de chauffage alternative qui fait osciller la température de l’échantillon autour de sa température moyenne. Cette méthode permet de mesurer la capacité thermique tout en faisant varier continûment la température de base ou le champ magnétique. L’utilisation de courants alternatifs permet également d’utiliser une détection synchrone (*lock-in*), ce qui nous permet de déterminer la capacité thermique avec un niveau de bruit très bas (inférieur au pour mille).

Dans ce chapitre, nous allons voir comment mesurer la capacité thermique de nos échantillons grâce à la calorimétrie AC, avec un dispositif adapté pour les mesures en fort champ magnétique et à basse température. Tout d’abord, je présenterai les modèles thermiques utilisés pour modéliser le calorimètre, en partant d’un modèle idéal, puis en prenant en compte différents effets indésirables qui apparaissent en pratique. Ensuite, je présenterai le dispositif expérimental : nous verrons la conception des calorimètres, comment déterminer les paramètres présentés dans les différents modèles, la méthodologie appliquée pour la calibration des thermomètres, le dispositif cryogénique et de champ magnétique et nous finirons par une présentation de l’électronique d’acquisition.

### 3.1 Modèles du système de mesure

---

La méthode de calorimétrie alternative permet de déterminer la capacité thermique d’un système couplé à un bain thermique via une fuite thermique  $k_e$ . Le principe de mesure consiste à chauffer le système avec une puissance alternative  $P_{AC}$  et de suivre ses oscillations de température  $\tilde{T}$  (AC) à la même fréquence, autour de sa température moyenne  $\bar{T}$  (DC). Nous allons voir comment l’amplitude et la phase de  $\tilde{T}$  vont nous permettre de déterminer la capacité thermique du système, grâce aux modèles thermiques relativement simples que nous utilisons pour modéliser les calorimètres.

Je commencerai par le modèle simpliste qui représente le système idéal dans lequel tous les éléments du calorimètre sont supposés idéalement thermalisés, puis je l’approfondirai afin de présenter les différents effets indésirables qui peuvent avoir lieu en indiquant leurs origines et leurs conséquences sur la détermination de la capacité thermique. Nous verrons le cas du découplage entre l’échantillon et le calorimètre dans la section 3.1.2, le découplage des éléments résistifs du calorimètre en section 3.1.3 et enfin l’effet de la diffusivité dans les fils d’ancrage au bain thermique dans la section 3.1.4. Le parallèle entre ces modèles théoriques et les calorimètres utilisés au cours de mon doctorat sera présenté dans la section suivante.



### 3.1.1 Modèle idéal

Dans le modèle idéal, illustré en Fig. 3.1 a), l'échantillon possédant une capacité thermique  $C_s$  est parfaitement thermalisé avec le calorimètre, constitué d'un substrat sur lequel sont fixés un chauffage (H) et un thermomètre (T), permettant d'exciter le système et de mesurer sa réponse. En pratique, nous mesurons également la température du côté du chauffage : nous verrons par la suite que cela permet de vérifier les conditions d'application de ce modèle idéal. La capacité thermique totale  $C$  du système est la somme de celles de l'échantillon et du calorimètre  $C_{\text{add}}$ . L'ensemble échantillon plus calorimètre est relié à un bain thermique (thermostat) à la température  $T_b$  grâce à une conductance thermique  $k_e$  (dont on néglige pour l'instant la capacité thermique).

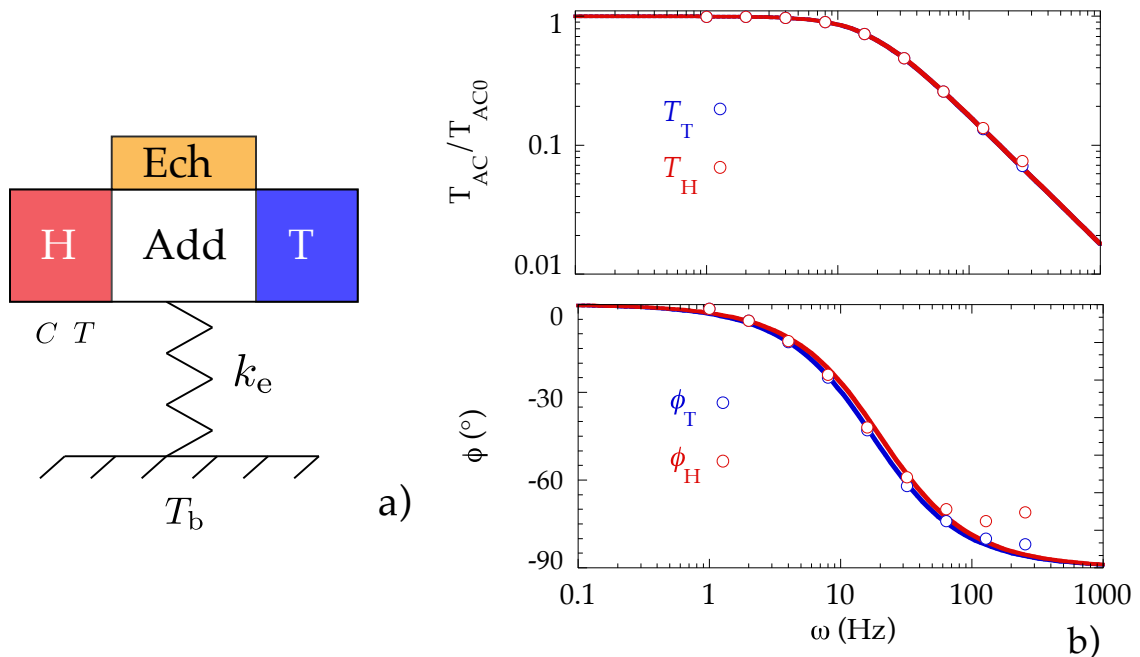


FIGURE 3.1 a) Schéma du modèle idéal permettant de déterminer la capacité thermique  $C = C_s + C_{\text{add}}$ . L'échantillon (orange), le chauffage (rouge), le thermomètre (bleu) et le reste du calorimètre (blanc) sont à l'équilibre thermique et sont connectés au bain thermique via une conductance thermique  $k_e$ . b) Amplitude normalisée et phase des oscillations de température en fonction de la fréquence d'excitation, mesurées du côté du thermomètre (en bleu) et du côté du chauffage (en rouge). Les points indiquent les données expérimentales obtenues pour le calorimètre 1030 à 2 K, les traits pleins sont des ajustements des données en utilisant les équations (3.6). Les dépendances en fréquence identiques entre le thermomètre et le chauffage et le bon accord avec l'équation (3.6) indiquent que le modèle idéal est applicable à cette température.

Le système est ensuite chauffé, dans notre cas par effet Joule, en envoyant un courant alternatif  $I_{AC} \cos(\omega t)$  dans la résistance du chauffage  $R_H$ . La puissance d'excitation est

donc :

$$P_H(t) = R_H(I_{AC} \cos(\omega t))^2 = \frac{R_H I_{AC}^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = P_{AC}(1 + \cos(2\omega t)). \quad (3.1)$$

Les oscillations de température du thermomètre sont mesurées grâce à un courant de lecture continu  $I_{DC}$  (plus de détail dans la section 3.2.2), ce qui génère une puissance de chauffage continue du côté du thermomètre, qui vaut simplement  $P_T = R_T I_{DC}^2 = P_{DC}$ .

Le bilan thermique du système implique que sa variation de température résulte de l'équilibre entre la puissance injectée par le chauffage et la puissance évacuée via la fuite thermique vers le bain, et dont la dynamique fait intervenir la capacité thermique totale :

$$C \frac{dT(t)}{dt} = P_H(t) + P_T + k_e(T_b - T(t)). \quad (3.2)$$

La seule supposition faite ici est que  $C$  ne varie pas sur la gamme des oscillations de température, qui sont maintenues de l'ordre de quelques pour cent de la température de base afin de garder cette approximation valide.

On peut ensuite déterminer la réponse harmonique de la température complexe du système à la même fréquence que celle des oscillations de puissance de chauffage :

$$T(t) = \bar{T} + \tilde{T}e^{2i\omega t}. \quad (3.3)$$

Puis, en résolvant l'équation (3.2), on trouve respectivement pour la partie DC et AC de la température :

$$\bar{T} = T_b + \frac{P_{AC} + P_{DC}}{k_e} \quad \text{et} \quad \tilde{T} = \frac{P_{AC}}{k_e + 2i\omega C} = |\tilde{T}|e^{i\phi}. \quad (3.4)$$

L'équation de droite est l'équation maîtresse qui nous permet de déterminer la capacité thermique en fonction des oscillations de température du calorimètre.

La phase  $\phi$  (par rapport au courant d'excitation du chauffage) et l'amplitude  $|\tilde{T}|$  des oscillations de température suivent le même comportement qu'un filtre passe bas, comme le montre la Fig. 3.1 b) :

$$|\tilde{T}| = \frac{P_{AC}}{\sqrt{k_e^2 + 4\omega^2 C^2}} \quad \text{et} \quad \phi = -\arctan\left(\frac{2\omega C}{k_e}\right). \quad (3.5)$$

La capacité thermique apparaît explicitement dans l'expression des oscillations de température. La connaissance de l'amplitude et de la phase de celles-ci permet de déterminer indépendamment  $C$  et  $k_e$  : il n'est ainsi pas nécessaire de calibrer la fuite thermique afin de déterminer la capacité thermique. Ces équations montrent immédiatement que la connaissance des oscillations de température et de la puissance de chauffage permettent de déterminer la capacité thermique du système :

$$C = \frac{P_{AC}}{|\tilde{T}|} \frac{|\sin(\phi)|}{2\omega}. \quad (3.6)$$

Comme l'échantillon, le thermomètre ainsi que le chauffage et le reste du calorimètre sont parfaitement thermalisés, la température du chauffage  $\tilde{T}_H$  et celle du thermomètre  $\tilde{T}_T$  sont identiques (nous verrons dans la section suivante que nous mesurons la température des deux côtés). Ceci est illustré par la Fig. 3.1 b), qui montre que l'amplitude et la phase des oscillations de température du thermomètre et du chauffage sont identiques pour notre calorimètre (constitué d'une Cernox 1030, voir section 3.2.1) à 2 K, et en accord avec l'équation (3.6). Au-dessus de 2 K, les conductances thermiques entre les différents éléments du calorimètre sont suffisamment grandes pour que le modèle idéal puisse être appliqué directement, car la thermalisation de tous ces éléments augmente globalement avec la température.

À basse température, justement la partie qui nous intéresse, les effets de découplage thermique se font ressentir et une attention particulière doit être portée afin de vérifier les conditions d'applications du modèle idéal. Pour cela, nous allons voir ce qu'il advient lorsque l'on s'écarte du cas idéal à travers trois effets. Premièrement, l'effet du découplage de l'échantillon et du calorimètre dans la section suivante 3.1.2. Puis, lorsque le thermomètre et le chauffage ne sont pas parfaitement thermalisés avec le reste du calorimètre dans la section 3.1.3. Enfin, nous verrons les effets de la diffusion thermique dans la conductance vers le bain thermique dans la section 3.1.4.

### 3.1.2 Découplage thermique de l'échantillon

Considérons maintenant le cas où le couplage thermique entre l'échantillon et le calorimètre n'est pas idéal, ceci revient à considérer une conductance thermique finie  $k_s$  (le modèle précédent est équivalent au cas particulier pour lequel  $k_s = \infty$ ) entre l'échantillon et le calorimètre, comme représenté en Fig. 3.2 a). Ce couplage imparfait implique que la température de l'échantillon  $T_s$  et celle du calorimètre  $T_{add}$  ne sont plus forcément égales. Le découplage échantillon/calorimètre donne naissance à une équation de la chaleur additionnelle par rapport au cas idéal :

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = k_s (T_{add} - T_s) \quad (3.7)$$

$$C_{add} \frac{dT_{add}}{dt} = P_H(t) + P_T - k_s (T_{add} - T_s) + k_e (T_b - T_{add}). \quad (3.8)$$

La première équation nous apprend que l'échantillon et le calorimètre ont la même température moyenne mais que leurs oscillations de température sont différentes. Leurs oscillations de température sont reliées par la relation suivante, faisant intervenir la conductance thermique  $k_s$  et la capacité thermique de l'échantillon  $C_s$  :

$$\tilde{T}_s = \frac{\tilde{T}_{add}}{1 + 2i\omega/\omega_s}. \quad (3.9)$$

Avec la fréquence, les oscillations de température de l'échantillon sont atténuées et déphasées par rapport à celles du calorimètre, faisant intervenir une fréquence caractéristique  $\omega_s = k_s/C_s$ . Cette fréquence est associée au temps de thermalisation de l'échantillon par le

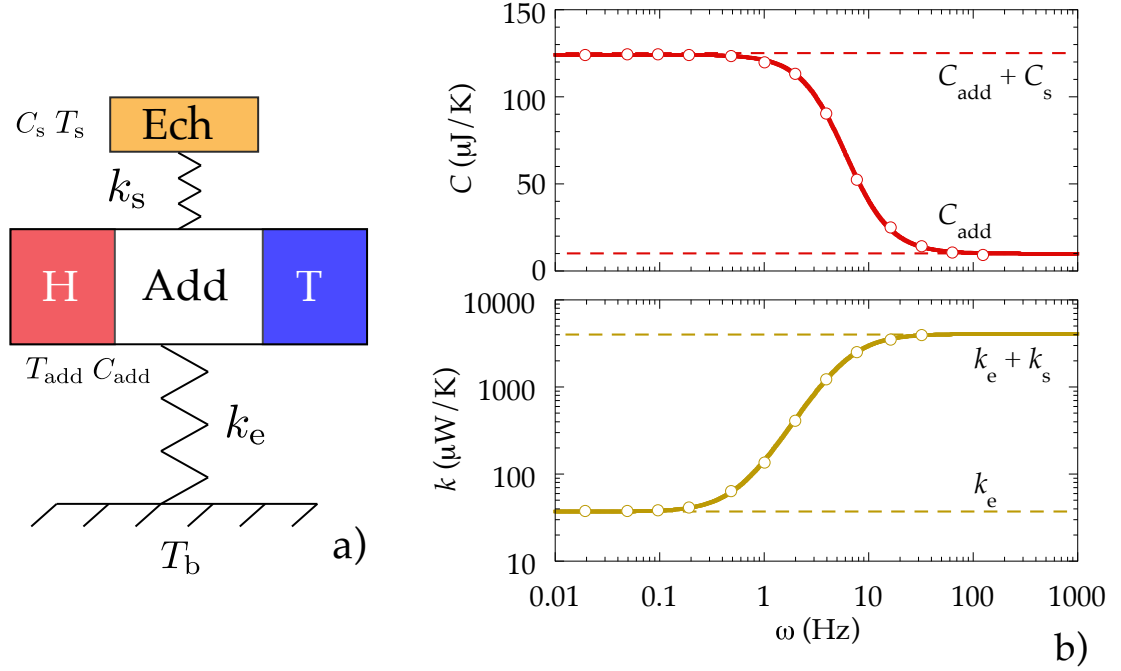


FIGURE 3.2 a) Schéma du modèle avec découplage thermique de l'échantillon. Le chauffage (rouge), le thermomètre (bleu) et le reste du calorimètre (blanc) ont la même température et sont connectés au bain thermique via une conductance thermique  $k_e$ , l'échantillon (orange) est couplé au calorimètre via une conductance thermique  $k_s$ . b) Évolution de la capacité thermique et de la fuite thermique totale déterminées lorsque l'échantillon est mal couplé au calorimètre (cercles pleins) et ajustement avec la formule  $C = C_{add} + C_s\beta(\omega)$  et  $k = k_e + k_s(1 - \beta(\omega))$  (lignes pleines).

couplage échantillon/calorimètre. Plus la capacité thermique de l'échantillon est faible et plus  $k_s$  est grand, plus la thermalisation peut se faire rapidement. Nous allons voir que cette fréquence caractéristique devient problématique lorsque la fréquence de travail est telle que l'échantillon n'a pas le temps de se thermaliser avec le calorimètre.

Expérimentalement, nous n'avons pas accès aux oscillations de température de l'échantillon, mais à celles du thermomètre, qui sont :

$$\tilde{T}_{add} = \frac{P_{AC}}{2i\omega(C_{add} + C_s\beta(\omega)) + k_e + k_s(1 - \beta(\omega))}, \quad (3.10)$$

où  $\beta(\omega)$  est une fonction de la fréquence qui quantifie le découplage thermique échantillon/calorimètre :

$$\beta(\omega) = \frac{1}{1 + (\omega/\omega_s^2)}. \quad (3.11)$$

On remarque que l'équation (3.10) est analogue à l'équation (3.4), où la capacité thermique de l'échantillon  $C_s$  est remplacée par  $C_s\beta(\omega)$  et la fuite thermique contient un terme supplémentaire  $k_s(1 - \beta(\omega))$ . L'intuition physique permet de comprendre ce résultat : lorsque la

fréquence des oscillations est bien inférieure à la fréquence caractéristique  $\omega_s$ , l'échantillon a le temps de se thermaliser avec le calorimètre et leurs températures oscillent avec la même amplitude et la même phase. Ainsi, quand  $\omega \ll \omega_s$ ,  $\beta \rightarrow 1$  et l'on retrouve les résultats du modèle idéal, c'est-à-dire que la capacité thermique mesurée est bien la somme de la contribution du calorimètre  $C_{\text{add}}$  et de celle de l'échantillon  $C_s$  et la seule fuite thermique est  $k_e$ .

Inversement, lorsque la fréquence des oscillations est bien plus élevée que  $\omega_s$ , la température de l'échantillon n'a pas le temps de s'équilibrer avec celle du calorimètre, elles sont ainsi atténuées et déphasées. La capacité thermique mesurée est donc celle du calorimètre plus une fraction  $\beta(\omega)C_s$  de celle de l'échantillon, qui est de plus en plus faible lorsque la fréquence augmente, comme le montre la Fig. 3.2 b). La fuite thermique mesurée est donc la somme de  $k_e$  vers le bain thermique et d'une fuite apparente  $\sim k_s$  vers l'échantillon mal thermalisé.

En pratique, nous vérifions après chaque nouveau montage d'échantillon que la thermalisation avec le calorimètre est bonne. Pour cela, nous vérifions la dépendance en fréquence de la capacité thermique mesurée à l'aide de l'équation (3.4). Lorsque celle-ci est indépendante de la fréquence, cela veut dire que la totalité de la capacité thermique  $C = C_{\text{add}} + C_s$  est mesurée et que l'échantillon est bien thermalisé. Dans le cas contraire, il est nécessaire de réduire la fréquence jusqu'à ce que la capacité thermique mesurée ne varie plus. Il est également possible de recoller l'échantillon en ajoutant davantage de graisse et en favorisant le contact d'une face plane de l'échantillon avec le calorimètre afin d'augmenter la conductance thermique  $k_s$ .

### 3.1.3 Découplage thermique du chauffage et du thermomètre

En pratique, des effets de découplage thermique similaires peuvent apparaître entre le chauffage, le thermomètre et le reste du calorimètre. Pour les modéliser, on considère une conductance thermique interne  $k_i$  entre le thermomètre/chauffage et le reste du calorimètre (comme le thermomètre et le chauffage de nos calorimètres sont des éléments similaires, nous supposons qu'ils ont le même  $k_i$ , nous négligeons également leurs capacités thermiques). Les deux cas que nous venons de présenter sont donc équivalents à  $k_i \rightarrow \infty$ .

Ces deux couplages thermiques, illustrés en Fig. 3.3 a), entraînent par conservation de la chaleur l'apparition de deux équations supplémentaires par rapport au modèle idéal :

$$C \frac{dT}{dt} = k_e(T_b - T) + k_i(T_H - T) + k_i(T_T - T) \quad (3.12)$$

$$P_T = k_i(T_T - T) \quad (3.13)$$

$$P_H(t) = k_i(T_H - T). \quad (3.14)$$

Après résolution, ces équations donnent la température du thermomètre :

$$\tilde{T}_T = \frac{P_{AC}}{2i\omega C + k_e} \quad \text{et} \quad \bar{T}_T = \bar{T} + \frac{P_{DC}}{k_i}. \quad (3.15)$$

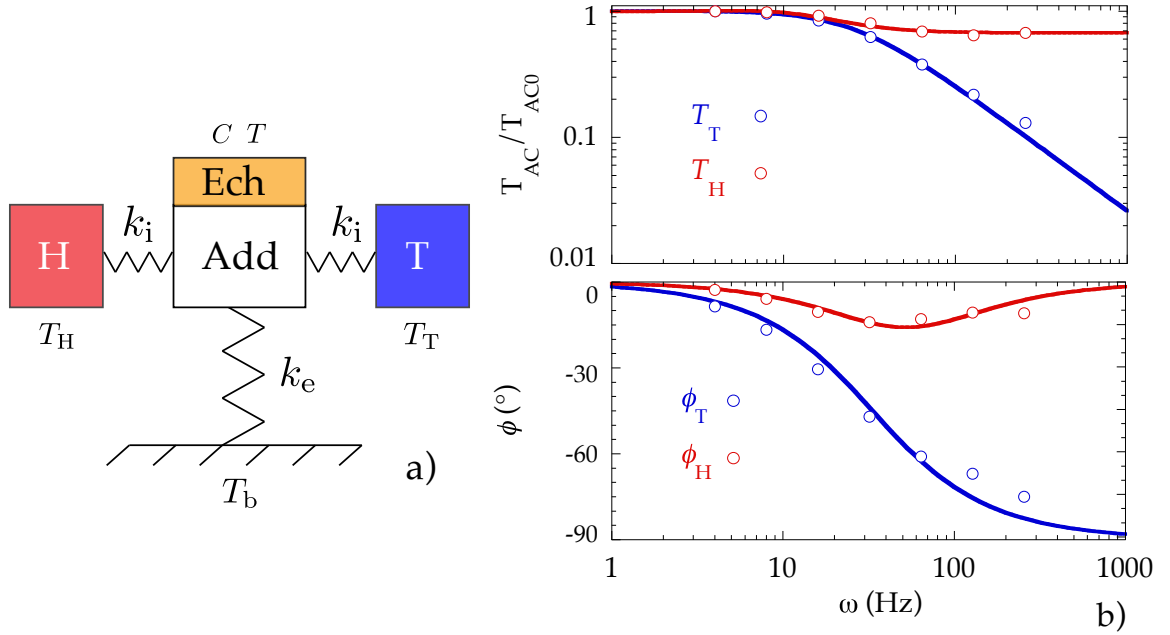


FIGURE 3.3 a) Schéma du modèle avec découplage thermique du chauffage et du thermomètre. L'échantillon (orange) et le reste du calorimètre (blanc) ont la même température et sont connectés au bain thermique via une conductance thermique  $k_e$ . Le chauffage (rouge) et le thermomètre (bleu), respectivement à la température  $T_H$  et  $T_T$ , sont connectés au reste du calorimètre par les conductances thermiques  $k_i$ . b) Amplitude normalisée et phase des oscillations de température en fonction de la fréquence d'excitation, mesurées du côté du thermomètre (en bleu) et du côté du chauffage (en rouge). Les points indiquent les données expérimentales obtenues pour le calorimètre 1030 à 0.35 K, les traits pleins sont les ajustements des données en utilisant les équations (3.16) et (3.18). Contrairement à la Fig. 3.1 b) les comportements en fréquence du côté du thermomètre et du chauffage sont radicalement différents, et en accord avec le modèle présenté ici, ce qui illustre le découplage thermique du chauffage et du thermomètre du calorimètre 1030 à 0.35 K.

La partie oscillatoire est identique à celle du modèle idéal et la température moyenne est augmentée par la puissance  $P_{DC}$  générée par le courant de lecture du thermomètre. La capacité thermique peut donc être déterminée comme dans le cas idéal, mais la température à laquelle elle est déterminée n'est plus celle de l'échantillon. Les équations du module et de la phase des oscillations de température (3.6) restent identiques pour le thermomètre :

$$|\tilde{T}_T| = \frac{P_{AC}}{\sqrt{k_e^2 + 4\omega^2 C^2}} \quad \text{et} \quad \phi_T = -\arctan\left(\frac{2\omega C}{k_e}\right). \quad (3.16)$$

Pour le chauffage, la présence d'un terme oscillant dans l'expression de la puissance de chauffage  $P_{AC}$  donne lieu à une augmentation de la température moyenne et des oscillations

de température :

$$\tilde{T}_H = \frac{P_{AC}}{2i\omega C + k_e} + \frac{P_{AC}}{k_i} = \tilde{T} + \tilde{T}_\infty \quad \text{et} \quad \bar{T}_H = \bar{T} + \frac{P_{AC}}{k_i}. \quad (3.17)$$

Comme pour le thermomètre, la température de base du chauffage est plus élevée que celle de l'échantillon, mais on observe également une augmentation des oscillations de température d'une valeur  $\tilde{T}_\infty$ . Ainsi, la température et la capacité thermique déterminées du côté du chauffage ne sont plus celles de l'échantillon, car le module et la phase des oscillations de température du côté du chauffage ne suivent plus les équations (3.6) :

$$|\tilde{T}_H| = P_{AC} \frac{\sqrt{\left(k_e + \frac{k_e^2 + 4\omega^2 C^2}{k_i}\right)^2 + 4\omega^2 C^2}}{k_e^2 + 4\omega^2 C^2} \quad \text{et} \quad \phi_H = -\arctan\left(\frac{2\omega C}{k_e + \frac{\omega^2 C^2 + k_e^2}{k_i}}\right). \quad (3.18)$$

Comme attendu, la mauvaise thermalisation implique que les températures du thermomètre et du chauffage ne sont plus égales à celle du reste du calorimètre et de l'échantillon. L'écart est d'autant plus grand que la puissance d'excitation du chauffage  $P_{AC}$  et de lecture du thermomètre  $P_{DC}$  sont grandes et que la conductance  $k_i$  est faible. Une conséquence de cette mauvaise thermalisation est que toute puissance à la fréquence  $2\omega$  va engendrer des oscillations de température additionnelles, non reliées à la capacité thermique de l'échantillon. Pour l'instant, nous supposons que la seule puissance d'excitation alternative est celle envoyée du côté du chauffage. Ainsi, les oscillations mesurées avec le thermomètre permettent d'accéder à la capacité thermique réelle, alors que celles du chauffage ne le permettent pas à cause du terme additionnel  $\tilde{T}_\infty$ . Dans la section 3.2.2, nous allons voir qu'il peut exister une puissance de chauffage à  $2\omega$  du côté du thermomètre si les oscillations de température sont trop importantes, ce qui mène à une équation similaire à (3.17) pour le thermomètre et fausse la détermination de la chaleur spécifique.

Pour quantifier la thermalisation du thermomètre et du chauffage avec le reste du calorimètre, nous déterminons la valeur  $k_i$  à partir des équations (3.15) et (3.17), en comparant les oscillations de température du chauffage avec celles du thermomètre. Les hypothèses du modèle idéal sont satisfaites lorsque le thermomètre, le chauffage et le calorimètre ont la même température, c'est-à-dire lorsque  $k_i \gg k_e$ . Généralement, ce critère est respecté à haute température (au-dessus de 2 K), mais il ne l'est pas toujours à basse température, car  $k_e$  varie comme  $\propto T$ , tandis que  $k_i$  varie en  $\propto T^4$  (voir thèse de doctorat de Bastien Michon [5]) et se croisent en dessous de 1 K (en fonction du calorimètre utilisé).

Lorsque le critère de thermalisation  $k_i \gg k_e$  n'est pas respecté, il est tout de même possible de déterminer de façon quantitative la capacité thermique. Pour cela, il est nécessaire de garder un courant de lecture du thermomètre  $I_{DC}$  faible, de manière à ce que sa température du thermomètre soit la plus proche possible de celle de l'échantillon, au détriment du rapport signal sur bruit.

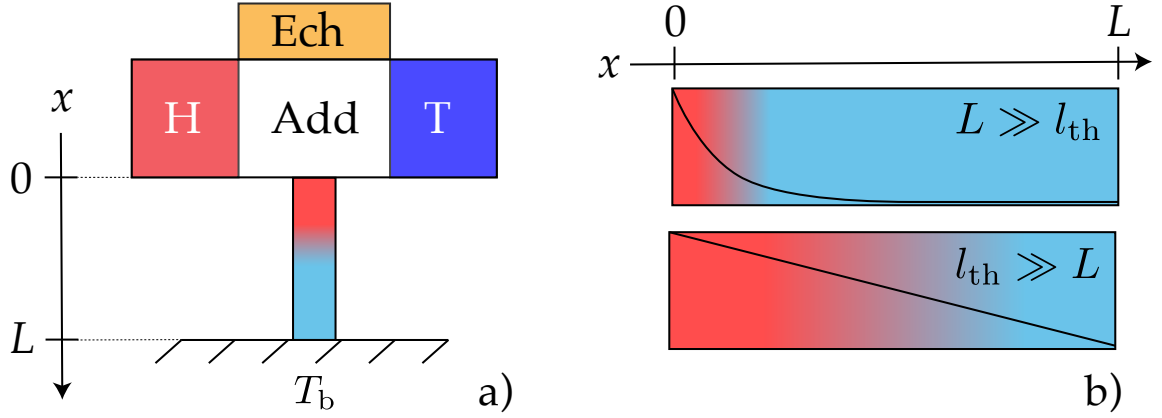


FIGURE 3.4 a) Schéma du modèle avec phénomène de diffusivité dans la fuite thermique vers le bain. L'échantillon (orange), le chauffage (rouge), le thermomètre (bleu) et le reste du calorimètre (blanc) ont la même température et sont connectés en  $x = 0$  à un fil de métallique, ancré en  $x = L$  au bain thermique. Les oscillations de température sont amorties le long du fil. b) Profil d'évolution de l'amplitude relative des oscillations de température le long du fil dans deux cas limites : en haut  $l_{th} \ll L$ , en bas  $l_{th} \gg L$ .

### 3.1.4 Diffusivité dans les fils

Finalement, nous allons nous intéresser au phénomène de diffusivité thermique au sein de la fuite thermique qui couple le calorimètre au bain. En pratique, cette fuite thermique est assurée par des fils métalliques qui possèdent une chaleur spécifique propre, que nous avons négligée jusqu'à présent, et dans lesquels l'évolution spatiale et temporelle de la température  $T(x, t)$  suit l'équation de la chaleur à une dimension :

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = -\alpha \nabla^2 T(x, t), \quad (3.19)$$

où  $\alpha = \kappa / \rho c$  est le coefficient de diffusivité thermique du fil, relié à sa conductivité thermique linéique  $\kappa$ , sa masse linéique  $\rho$  et sa chaleur spécifique massique  $c$ .

L'extrémité du fil en  $x = 0$  est en contact avec le calorimètre, les oscillations de température du fil en ce point sont identiques à celles du calorimètre :  $\tilde{T}(0, t) = \tilde{T}_e^{2i\omega t}$ . À l'autre extrémité, en  $x = L$ , le fil est en contact avec le bain thermique, où la température est constante, les oscillations sont donc annulées par l'ancrage au bain thermique :  $\tilde{T}(L, t) = 0$ . En résolvant l'équation de la chaleur avec ces conditions aux limites, illustrées en Fig. 3.4 a), on trouve :

$$\tilde{T}(x, t) = \tilde{T}(0, t) \times \frac{\sinh[(L - x)/l_{th}]}{\sinh[L/l_{th}]}. \quad (3.20)$$

Les oscillations de température le long du fil sont atténuées et déphasées sur une longueur thermique complexe  $l_{th} = \frac{\sqrt{2\alpha/\omega}}{1+i}$ , qui dépend de la fréquence et des propriétés du matériau qui constitue la fuite thermique. On peut ensuite déterminer le flux de chaleur  $J_0$  partant



dans le fil de section  $S$  et de longueur  $L$ , où  $k_e = \kappa S/L$ , au niveau du calorimètre :

$$J_0 = -S\kappa \left. \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} \right|_{x=0} = \tilde{T}(0, t) k_e \frac{L}{l_{\text{th}}} \coth \left( \frac{L}{l_{\text{th}}} \right). \quad (3.21)$$

Puis, en insérant ce terme dans l'équation de conservation de la chaleur du calorimètre, on trouve l'expression de  $\tilde{T}(0, t)$ , qui est également celle des oscillations de température du calorimètre :

$$\tilde{T}(0, t) = P_{\text{AC}} \left[ i\omega C + k_e \frac{L}{l_{\text{th}}} \coth \left( \frac{L}{l_{\text{th}}} \right) \right]^{-1}. \quad (3.22)$$

On remarque que les oscillations de température du calorimètre reprennent une forme comparable à celle de l'équation maîtresse (3.4) trouvée dans le cas idéal, dans laquelle la conductance thermique vers le bain  $k_e$  est remplacée par le terme de droite entre crochets de l'équation (3.22). Ce terme est complexe, et va donc intervenir à la fois comme une capacité thermique additionnelle et un couplage effectif vers le bain thermique. Ces contributions effectives dépendent uniquement des propriétés intrinsèques du fil (avec le coefficient  $\alpha$  caché dans  $l_{\text{th}}$ ), de sa géométrie (avec  $S$  et  $L$ ) et de la fréquence d'excitation (dans  $l_{\text{th}}$  également).

En fonction du rapport entre la longueur thermique et la longueur totale du fil, on distinguera deux cas limites, illustrés en Fig. 3.4 b). Dans le premier cas, les fils sont suffisamment courts et la fréquence est suffisamment basse pour que  $l_{\text{th}} \gg L$ . Dans ce cas, c'est l'ancrage au bain thermique qui supprime les oscillations de température en  $x = L$ . Dans l'autre cas, quand les fils sont longs ou que la fréquence est haute  $l_{\text{th}} \ll L$ , les oscillations de température sont rapidement amorties par la diffusivité au sein du fil.

Nous allons maintenant voir comment la détermination de la capacité thermique est impactée par la diffusivité dans ces deux cas limites.

**Dans la limite  $l_{\text{th}} \gg L$ ,** la cotangente s'approxime en  $\coth(x) \approx 1/x + x/3$  et l'on obtient après remplacement de  $l_{\text{th}}$  par son expression en fonction de  $\kappa$ ,  $c_p$  et  $\omega$  :

$$\tilde{T}(0, t) = P_{\text{AC}} \left[ i\omega \left( C + c \frac{SL}{3} \right) + k_e \right]^{-1} \quad (3.23)$$

$$= P_{\text{AC}} \left[ i\omega \left( C + \frac{1}{3} C_f \right) + k_e \right]^{-1}. \quad (3.24)$$

Cette forme est analogue à l'équation maîtresse (3.4) où le terme de capacité thermique  $C = C_{\text{add}} + C_s$  est la somme de celle du calorimètre (sans fils), de celle de l'échantillon et d'un tiers de la capacité thermique totale des fils  $C_f = SLc$ . La conductance de la fuite thermique est simplement la conductance thermique des fils  $k_e$ . En somme, mesurer la capacité thermique dans la limite  $l_{\text{th}} \gg L$  revient à effectuer la mesure dans le modèle idéal, où la capacité thermique totale comprend la contribution de l'échantillon et du calorimètre avec un tiers de la contribution des fils.

**Dans la limite**  $l_{\text{th}} \ll L$ , la cotangente s'approxime en  $\coth(\infty) \approx 1$  et l'on obtient après remplacement de  $l_{\text{th}}$  par son expression en fonction de  $\kappa$ ,  $c$  et  $\omega$  :

$$\tilde{T}(0, t) = P_{\text{AC}} \left[ i\omega \left( C + c \frac{Sl_{\text{th}}}{2} \right) + k_e \frac{L}{l_{\text{th}}} \right]^{-1} \quad (3.25)$$

$$= P_{\text{AC}} \left[ i\omega \left( C + S \sqrt{\frac{c\kappa}{2\rho\omega}} \right) + S \sqrt{c\kappa\rho\omega/2} \right]^{-1}. \quad (3.26)$$

Contrairement au cas précédent, l'effet de la diffusivité thermique ne revient plus à ajouter un tiers de la contribution des fils à celle du calorimètre et de l'échantillon, mais à ajouter une valeur qui dépend de la fréquence et qui représente la capacité thermique de la partie de fil sur laquelle la température oscille. De même, la conductance thermique effective vers le bain thermique devient dépendante de la fréquence et représente la conductance thermique de la partie de fil sur laquelle la température oscille.

Le but de la calorimétrie est de déterminer la capacité thermique  $C_s$  de l'échantillon, il est donc nécessaire de connaître la contribution  $C_{\text{add}}$  du calorimètre et des fils afin de les soustraire à la capacité thermique totale mesurée. Dans le modèle idéal et dans le cas  $l_{\text{th}} \gg L$ , il suffit de mesurer la capacité thermique du calorimètre à vide, puisque cette valeur dépend *a priori* uniquement de la température. Dans le cas  $l_{\text{th}} \ll L$ , la capacité thermique totale du calorimètre est la somme de deux termes dépendant de la température : un dû aux fils, qui dépend de la fréquence et un autre indépendant de la fréquence, dû à la contribution du reste du calorimètre. Pour déterminer la capacité thermique de l'échantillon dans ces conditions, il serait nécessaire de déterminer la dépendance en température et en fréquence de la capacité thermique du calorimètre à vide, ce qui compliquerait considérablement la mesure.

Ainsi, nous faisons toujours en sorte de nous affranchir de cet effet, en travaillant à des fréquences suffisamment faibles, avec des calorimètres dont les fils sont suffisamment courts, comme nous allons le voir dans la section suivante.

## 3.2 Dispositif expérimental

---

Maintenant que nous avons vu les différents modèles thermiques qui nous permettent de déterminer en principe la chaleur spécifique d'un échantillon, nous allons voir dans cette section en quoi consiste le dispositif expérimental qui permet de la mesurer en pratique. Afin de rendre plus concrètes les notions vues jusqu'à présent, nous commencerons par présenter la méthode de conception des calorimètres dans la section 3.2.1. Ensuite, je présenterai dans la section 3.2.2 le modèle électronique utilisé pour déterminer les différents paramètres de chaleur spécifique ainsi que le reste du dispositif expérimental, à savoir la cryogénie, le champ magnétique et la thermométrie dans la section 3.2.3. Enfin, je finirai avec la section 3.2.4 par une présentation de l'électronique d'acquisition utilisée.

### 3.2.1 Les calorimètres en pratique

#### Conception des calorimètres

L'élément principal de nos calorimètres est un *chip* thermométrique miniature (de dimensions  $\sim 1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ), constitué d'un substrat isolant sur lequel est déposée une couche résistive, dont la résistance varie avec la température. Parmi les différents *chips* à notre disposition, nous utilisons des Cernox commercialisées par la société Lakeshore qui sont, parmi les *chips* que nous avons testés, comme nous allons le voir, ceux qui satisfont le mieux les exigences de notre dispositif de mesure à basse température et fort champ magnétique. Les Cernox sont constituées d'une couche mince d'oxynitride de zirconium déposée sur un substrat de saphir et des contacts d'or permettent de connecter électriquement la partie active de la Cernox au dispositif de mesure, voir Fig. 3.5 a). Il existe différents types de Cernox, dont les dépendances  $R(T)$  sont adaptées à différentes gammes de température. Nous utilisons généralement les Cernox 1010 pour les mesures de 0.3 K à 5 K, les 1030 de 0.5 K à 20 K et les 1050 jusqu'à 100 K (au-delà de ces températures, leur sensibilité devient faible et en dessous les effets de thermalisation décrits en 3.1.3 apparaissent).

La partie active de la Cernox et les contacts d'or sont séparés en deux avec une scie à fil, ce qui permet d'avoir deux résistances distinctes sur un substrat de saphir, qui font office de chauffage et de thermomètre, voir Fig. 3.5 b). On utilise le côté avec la plus grande résistance à température ambiante  $R_T \sim 300 \Omega$  comme thermomètre et l'autre côté avec une résistance  $R_H \sim 200 \Omega$  comme chauffage, afin d'avoir le signal le plus important du côté du thermomètre, qui nous permet de déterminer la chaleur spécifique.

Le contact thermique, mécanique et électrique entre le calorimètre et le bain thermique/l'électronique d'acquisition est assuré par quatre fils métalliques, dont la composition dépend de la gamme de température à laquelle le calorimètre est destiné (voir plus bas). Ils sont connectés aux contacts d'or des deux côtés de la Cernox, comme le montre la Fig. 3.5 c), grâce à une résine époxy conductrice contenant des particules d'argent (Epoxy Technology EPO-TEK H31) appliquée à l'aide d'un outil de micromanipulation. La résine est recuite à 150 degrés durant une heure afin d'obtenir le meilleur contact possible entre la Cernox et les fils.

La Cernox est ensuite suspendue, contacts vers le bas, au-dessus d'une rondelle de cuivre (1.2 cm de diamètre, environ 2 mm d'épaisseur) percée en son centre pour éviter les courts-circuits et les fils sont soudés avec de l'étain sur deux pistes de deux contacts, collés avec de la stycast de part et d'autre de la rondelle de cuivre, comme illustré en Fig. 3.5 d).

Les deux résistances de la Cernox sont connectées en quatre fils au niveau des contacts d'étain. La résistance de contact de l'époxy d'argent pouvant chauffer le calorimètre, sa résistance doit être prise en compte. Ainsi, huit connexions sont nécessaires pour connecter le calorimètre : une moitié pour le chauffage et l'autre pour le thermomètre.

L'échantillon à mesurer est fixé mécaniquement et thermiquement à la face supérieure de la Cernox (sur le saphir) grâce à quelques dizaines de microgrammes de graisse à vide

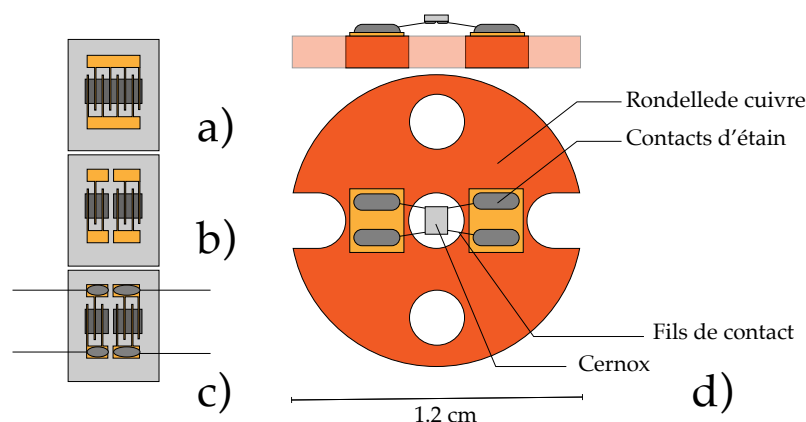


FIGURE 3.5 Schémas de conception des calorimètres. a) Cernox seule avant séparation. b) Cernox après séparation du thermomètre et du chauffage avec la scie à fil. c) Cernox avec ses quatre fils connectés à l'époxy argent. d) Vue de côté et du dessus du calorimètre avec la Cernox en son centre, connectée à la rondelle de cuivre faisant office de bain thermique.

Apiezon N, appliqués à l'aide d'un outil de micromanipulation. La rondelle de cuivre est vissée sur le cryostat, et va jouer le rôle de bain thermique.

### Les différents éléments des calorimètres

Nous allons maintenant faire le lien entre les éléments du dispositif représentés dans la Fig. 3.6 et les différents paramètres des modèles thermiques qui ont été présentés dans la section précédente :

**Le couplage thermique entre l'échantillon et calorimètre**  $k_s$  représente la conductance thermique de la graisse à vide qui relie mécaniquement et thermiquement l'échantillon à la Cernox, schématisé en vert sur la Fig. 3.6. Idéalement, l'échantillon est parfaitement couplé au calorimètre : leurs températures sont identiques. Lorsque la quantité de graisse est trop faible par rapport à la capacité thermique de l'échantillon ou que sa surface ne permet pas un bon contact avec le substrat de saphir, l'échantillon n'est pas idéalement thermalisé, ce qui induit un découplage thermique, dont l'effet a été détaillé dans la section 3.1.2.

**La conductance thermique interne entre le thermomètre/chauffage et le reste du calorimètre**  $k_i$  représente la conductance thermique entre la couche résistive de la Cernox qui constitue le chauffage et le thermomètre et son substrat de saphir, représentés en rouge et bleu sur la Fig. 3.6. C'est une propriété intrinsèque des différents modèles de Cernox : ce couplage est meilleur à basse température pour les Cernox adaptées aux mesures basses températures. L'effet du découplage du chauffage et du thermomètre entraîne une surestimation de la température de l'échantillon, cet effet est décrit en section 3.1.3.

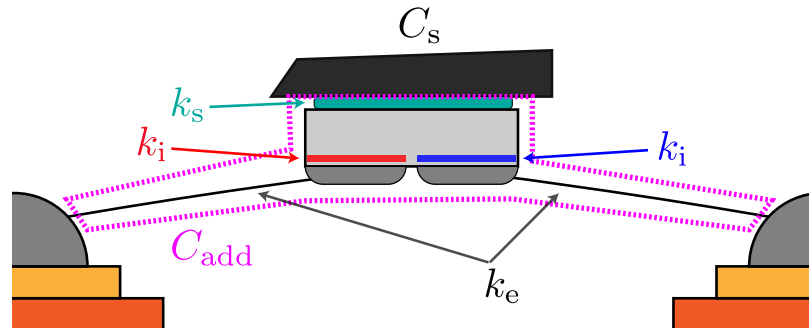


FIGURE 3.6 Schéma des éléments constitutifs du calorimètre. L'échantillon (noir) monté sur la Cernox (gris clair) avec de la graisse à vide (vert). Les couches actives du chauffage (rouge) et du thermomètre (bleu) sont reliées par une conductance thermique interne  $k_i$  au reste de la Cernox. Le calorimètre est relié à la rondelle de cuivre par quatre fils métalliques de conductance thermique totale  $k_e$ , grâce à de l'époxy argent et de l'étain (les deux en gris foncé) au niveau de la Cernox et de la rondelle de cuivre. L'ensemble des éléments qui constituent la capacité thermique d'addenda  $C_{add}$  est entouré en violet.

**La conductance thermique externe entre le calorimètre et le bain thermique  $k_e$**  est réalisée grâce aux quatre fils métalliques représentés en noir sur la Fig. 3.6.  $k_e$  est donc simplement la conductance thermique des fils, qui dépend du métal utilisé et des dimensions géométriques des fils (dans le régime où la longueur thermique est bien plus grande que la longueur des fils, d'après l'équation (3.23)). Le choix de  $k_e$  doit permettre de travailler à  $\phi \approx 45^\circ$  (pour maximiser le rapport signal sur bruit, voir section suivante), avec  $\tan(\phi) = \frac{2\omega C}{k_e}$ . La capacité thermique  $C$  est généralement fixée par la taille des échantillons, que nous ne pouvons pas toujours contrôler tandis que la fréquence de travail est limitée du côté bas par les performances du *lock-in* et des amplificateurs (à cause du bruit en  $1/f$  et de dérives lentes) et du côté haut par les phénomènes de découplage cités ci-dessus, qui empirent avec la fréquence. Typiquement, les fréquences de travail idéales sont entre 0.5 et 20 Hz. À capacité thermique fixée, il est nécessaire d'avoir une valeur de  $k_e$  qui permette d'atteindre la phase souhaitée sur cette gamme de fréquences. Comme  $C$  et  $k_e$  varient de manières différentes avec la température, le couplage thermique doit être adapté à la gamme de température du calorimètre. Pour les mesures en dessous de 10 K, nous utilisons des fils de platine-tungstène (92/8) de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'environ 1 mm de longueur. Au-dessus de 10 K, ils sont remplacés par des fils de bronze-phosphore de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

**La capacité thermique du calorimètre  $C_{add}$**  représente toutes les contributions à la capacité thermique qui ne proviennent pas de l'échantillon, c'est-à-dire celle de la Cernox, de la graisse, de l'époxy et des fils de couplage vers le bain. Cette contribution doit être mesurée *a priori*, puis soustraite de la capacité thermique totale  $C$  afin d'accéder à la contribution de l'échantillon  $C_s = C - C_{add}$ . Idéalement,  $C_{add}$  doit être la plus faible possible et avoir une dépendance simple en température et en champ magnétique afin de diminuer les erreurs lors de la soustraction. Il est important de mentionner que lors du changement d'échantillon, notamment au cours de campagnes de champs intenses où le temps est limité, il n'est pas

toujours possible de mesurer les addenda *a priori*, ce qui engendre une incertitude sur la quantité de graisse, qui varie typiquement de quelques microgrammes. La graisse fait uniquement varier la contribution des phonons de  $C_{\text{add}}$  et l'erreur induite lors de la soustraction de  $C_{\text{add}}$  entraîne une incertitude sur la valeur de  $C_{\text{ph}}$  de l'échantillon. Lorsque l'erreur due aux variations typiques de la quantité de graisse dépasse la reproductibilité de nos mesures (5 %), par exemple lorsque l'on mesure de petits échantillons, il est préférable de mesurer leur capacité thermique après avoir déterminé la quantité de graisse si l'on veut connaître précisément  $C_{\text{ph}}$  (mais cela n'influence pas la détermination de  $C_{\text{el}}/T$ , puisque la graisse isolante n'a pas de chaleur spécifique électronique).

Notons que sur la Fig. 3.6, les fils responsables de  $k_e$  sont connectés directement aux contacts électriques de la couche résistive de la Cernox. Nous pourrions *a priori* utiliser un modèle dans lequel  $k_e$  relie le bain thermique au thermomètre et au chauffage, plutôt que le modèle présenté ici où  $k_e$  relie le bain thermique au substrat. Une comparaison entre ces deux modèles est présentée dans la thèse de Bastien Michon [5] et montre que le modèle utilisé ici est celui qui décrit au mieux le comportement en fréquence de la température et des différents effets de découplage.

### Amélioration des calorimètres

Nous venons de voir qu'idéalement, la contribution d'addenda du calorimètre  $C_{\text{add}}$  doit être la plus petite et la plus simple possible ; la conductance thermique interne  $k_i$  entre le thermomètre, le chauffage et le reste du calorimètre doit être maximale ; et la connexion au bain thermique doit être réalisée par des fils dans lesquels il n'y a pas d'effet de diffusivité sur nos fréquences de travail. Dans ce sens, les calorimètres à base de Cernox sont perfectibles, les travaux de doctorat de Bastien Michon [5] sur le calorimètre Cernox 1010 à basse température ont notamment mis en avant l'effet du découplage du chauffage et du thermomètre en dessous de 0.5 K et les effets de diffusivité dans les fils à partir de 10 Hz, qui correspond typiquement aux fréquences que nous utilisons, ce qui limite le choix de fréquence et donc de phase de mesure.

Afin de diminuer l'effet de la diffusivité dans les fils qui était observée au-delà de 10 Hz dans le calorimètre Cernox 1010 avec des fils de PtW de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, je les ai remplacés par des fils du même matériau, de diamètre deux fois plus faible (25  $\mu\text{m}$ ) tout en réduisant leur longueur d'un facteur  $\sim 4$  afin de conserver la même valeur de  $k_e$  (la longueur des fils est connue à la dizaine de pour cent près, car il est difficile de contrôler la taille de la soudure d'étain qui connecte le fil à la rondelle de cuivre).

Pour une conductance thermique des fils donnée  $k_e = \kappa_L^S$ , diminuer le diamètre et la longueur des fils a plusieurs intérêts. D'une part, la diminution de la longueur  $L$  des fils d'un facteur  $\sim 4$  augmente la gamme de fréquences pour laquelle le critère  $l_{\text{th}} \gg L$  est respecté, approximativement d'un facteur  $\sim 16$ . Concrètement, après avoir raccourci les fils, nous n'avons pas observé de dépendance en fréquence de  $C_{\text{add}}$  jusqu'à plus de 64 Hz. Les effets de la diffusivité thermique dans les fils sont donc devenus négligeables sur notre gamme de fréquences de travail, ce qui nous autorise à travailler à plus de 10 Hz à basse température afin de fixer la phase des oscillations de température comme nous le souhaitons.

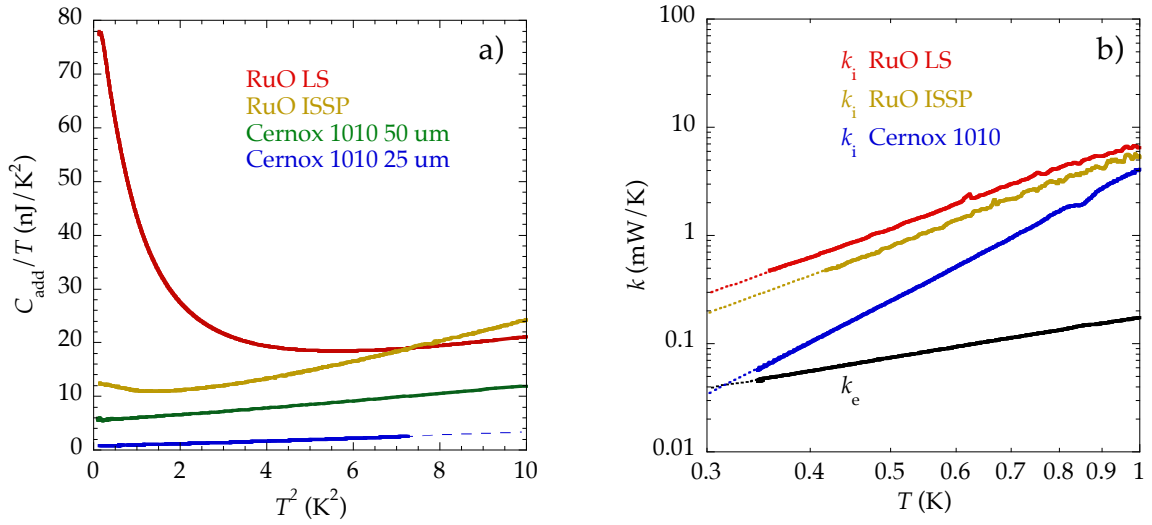


FIGURE 3.7 a) Dépendance en température de la capacité thermique des calorimètres  $C_{\text{add}}$  pour l'oxyde de ruthénium commercial (RuO LS), l'oxyde de ruthénium artisanal (RuO ISSP) et les Cernox 1010 à fils de 50  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . b) Dépendance en température de la conductance thermique interne  $k_i$  des mêmes *chips* utilisés pour la réalisation des calorimètres. La conductance thermique externe  $k_e$  (noir) des fils de platine-tungstène est montrée pour comparaison.

D'autre part, avoir diminué la section et la longueur des fils a permis de réduire leur capacité thermique  $C_f = cSL$  d'un facteur  $\sim 16$ . Concrètement, cela a réduit considérablement la valeur de  $C_{\text{add}}/T$  à 0.3 K, de 6 nJ/K<sup>2</sup> avec les fils longs à 1 nJ/K<sup>2</sup> avec les fils courts, comme le montre la Fig. 3.7 a). Comme la non-reproductibilité (écart de valeur d'une mesure à l'autre) de notre mesure est de l'ordre de 5 %, la diminution de  $C_{\text{add}}$  nous permet de déterminer quantitativement la capacité thermique d'échantillons pour des valeurs de  $C_s = C_{\text{tot}} - C_{\text{add}}$  beaucoup plus faibles.

Améliorer la thermalisation entre le thermomètre/chauffage et le calorimètre (quantifiée par  $k_i$ ) est une tâche plus complexe, puisque cette grandeur est une propriété intrinsèque du *chip* utilisé pour la réalisation du calorimètre et il n'y a pas de moyen de savoir à l'avance si le couplage sera meilleur pour un *chip* ou un autre. Pour cela j'ai testé des calorimètres réalisés avec des *chips* d'oxyde de ruthénium (RuO) : un commercialisé par Lakeshore et l'autre fabriqué par notre collaborateur Yoshimitsu Kohama de l'ISSP Tokyo.

Comme l'illustre la Fig. 3.7 b), les deux calorimètres à base de RuO ont un couplage  $k_i$  similaire à celui de la Cernox 1010 à 1 K et meilleur à plus basse température : près d'un ordre de grandeur plus élevé à 0.3 K. Bien qu'étant *a priori* de très bons candidats du point de vue du couplage thermique sur la gamme 0.3 – 1 K, ces calorimètres ont une très forte capacité thermique à basse température, comme le montre la Fig. 3.7 a). La capacité thermique des calorimètres à base de RuO a un comportement non monotone en dessous de 1 – 2 K, probablement dû à des anomalies de Schottky. Pour la RuO de notre collaborateur de l'ISSP, la valeur de  $C_{\text{add}}$  à notre plus basse température est plus de dix fois plus élevée que celle du calorimètre Cernox 1010 à fils courts et celle de la RuO commerciale est près de cent



fois plus grande. Généralement, la capacité thermique des échantillons à cette température est de l'ordre de  $C_s/T \sim 1 - 10 \text{ nJ/K}^2$ . Compte tenu de la non-reproductibilité de notre dispositif, le comportement non monotone et les fortes valeurs de  $C_{\text{add}}$  rendraient difficile la détermination quantitative de la capacité thermique des échantillons, notamment de petites tailles. Nous avons conclu que l'effet négatif des forts addenda sur toute la gamme de température était plus important que le gain apporté par l'amélioration de  $k_i$ , uniquement en dessous de 1 K, comme le montre la Fig. 3.7 b).

Pour ces raisons, nous avons continué à travailler avec les calorimètres à base de Cernox. Notre collaborateur de Tokyo continue de développer des *chips* à base de RuO dans l'optique de conserver un bon couplage  $k_i$  et de réduire la capacité thermique des addenda à des valeurs comparables à celles du calorimètre basé sur la Cernox 1010 que nous utilisons.

### 3.2.2 Détermination des paramètres de calorimétrie

Maintenant que nous avons vu les différents modèles thermiques et que nous savons en quoi consistent les calorimètres, nous allons voir comment déterminer tous les paramètres qui permettent de calculer la capacité thermique des échantillons. Comme nous l'avons vu précédemment, la détermination de la capacité thermique nécessite de connaître la puissance d'excitation et les oscillations de température du thermomètre avec l'équation (3.6). Les oscillations de température du chauffage permettent quant à elle de vérifier que les conditions du modèle idéal sont réunies. Comme nous souhaitons en fin de compte établir la dépendance en température de  $C(T)$ , il est nécessaire de connaître à la fois la température moyenne et les oscillations de température autour de celle-ci.

Les Cernox sont des thermomètres résistifs, leur résistance dépend donc de la température. Ainsi, lorsque la puissance de chauffage  $P_{\text{AC}}$  fait osciller la température du système de  $\tilde{T}$  autour de sa valeur moyenne  $\bar{T}$ , la résistance de la Cernox évolue en conséquence. En supposant que les résistances du chauffage et du thermomètre ont une réponse linéaire harmonique à la fréquence d'excitation du chauffage, on a :

$$R(T) \simeq R(\bar{T}) + \left. \frac{dR}{dT} \right|_{\bar{T}} \tilde{T} e^{2i\omega t}. \quad (3.27)$$

Cette approximation de réponse linéaire est valable lorsque les oscillations de température sont suffisamment faibles. En pratique, on ajuste la puissance pour qu'elles soient de l'ordre de quelques pour cent de la température moyenne. On voit que la valeur moyenne de la résistance est directement reliée à la température moyenne  $\bar{T}$ , tandis que la partie oscillante de la résistance contient l'information sur  $\tilde{T}$ . Ainsi, il suffit de pouvoir déterminer la résistance pour accéder à toutes les informations sur la température.

Pour déterminer la température moyenne du chauffage et du thermomètre, nous utilisons deux courants de lecture alternatifs  $i_T$  et  $i_H$  de faibles amplitudes, à des fréquences  $\omega_T$  et  $\omega_H$  suffisamment élevées (de l'ordre 130 Hz) pour qu'ils génèrent des oscillations de température négligeables. Les oscillations de température sont déterminées grâce au courant d'excitation du chauffage  $I_{\text{AC}}$  à la fréquence de travail  $\omega$  (de quelques dixièmes à quelques dizaines de



Hertz en fonction de la température et de la capacité thermique de l'échantillon à mesurer) et du courant continu de lecture du thermomètre  $I_{DC}$ . Ainsi, les courants injectés dans le thermomètre  $I_T$  et le chauffage  $I_H$  sont respectivement :

$$I_T = i_T e^{i\omega_T t} + I_{DC} \quad \text{et} \quad I_H = i_H e^{i\omega_H t} + I_{AC} e^{i\omega t}. \quad (3.28)$$

Nous allons voir qu'en mesurant les tensions complexes aux bornes du chauffage et du thermomètre, nous allons pouvoir déterminer tous les paramètres qui permettent de calculer la capacité thermique du système.

**Détermination de la température de base :** Pour déterminer la température moyenne du chauffage et du thermomètre, il suffit de mesurer les tensions générées aux fréquences  $\omega_T$  et  $\omega_H$  :

$$V_{\omega_{H,T}} = R_{H,T}(\bar{T}_{H,T}) \times i_{H,T} \cos(\omega_{H,T} t). \quad (3.29)$$

Ces deux tensions permettent de remonter aux résistances  $R_{H,T}(\bar{T}_{H,T})$  qui, grâce aux calibrations, donnent accès aux valeurs des températures moyennes  $\bar{T}_{H,T}$  du chauffage et du thermomètre. La température  $\bar{T}_T$  est la température à laquelle la capacité thermique est calculée. Connaissant les températures moyennes, nous pouvons ensuite déterminer les oscillations de température.

**Détermination des oscillations de température :** Connaissant les températures moyennes ainsi que les courbes de calibration  $R_{H,T}(\bar{T}_{H,T})$ , on accède aux dérivées locales de la résistance du chauffage et du thermomètre par rapport à la température  $\left. \frac{dR_{H,T}}{dT} \right|_{\bar{T}_{H,T}}$ , qui permettent ensuite de déterminer les oscillations de température. Du côté du thermomètre, le courant de lecture continu  $I_{DC}$  dans la résistance  $R_T$ , exprimée dans l'équation (3.27), donne lieu à une tension  $V_T$  :

$$\begin{aligned} V_T &= \left[ R_T(\bar{T}_T) + \left. \frac{dR_T}{dT} \right|_{\bar{T}_T} |\tilde{T}_T| \cos(2\omega t + \phi_T) \right] \times I_{DC} \\ &= I_{DC} R_T(\bar{T}_T) + I_{DC} \left. \frac{dR_T}{dT} \right|_{\bar{T}_T} |\tilde{T}_T| \cos(2\omega t + \phi_T) \\ &= V_{DC} + V_{2\omega} \cos(2\omega t + \phi_T). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Le signal  $V_{DC}$  est filtré et n'est donc pas mesuré, il ne contient de toute façon que l'information sur  $\bar{T}_T$ , qui est déterminée indépendamment par l'équation (3.29). La tension  $V_{2\omega}$  est directement reliée à  $\phi_T$  et  $|\tilde{T}_T|$ , et permet par conséquent de déterminer  $\tilde{T}_T = |\tilde{T}_T| e^{i(2\omega t + \phi_T)}$ , connaissant le courant de lecture du thermomètre et la dérivée de sa résistance par rapport à la température.

Les oscillations de température du côté du chauffage sont déterminées de manière analogue, grâce au courant d'excitation alternatif  $I_{AC}$  dans la résistance  $R_H$ , qui donne

naissance à une tension  $V_H$  :

$$\begin{aligned}
 V_H &= \left[ R_H(\bar{T}_H) + \frac{dR_H}{dT} \Big|_{\bar{T}_H} |\tilde{T}_H| \cos(2\omega t + \phi_H) \right] \times I_{AC} \cos(\omega t) \\
 &= I_{AC} R_H(\bar{T}_H) \cos(\omega t) + \frac{I_{AC}}{2} |\tilde{T}_H| \frac{dR_H}{dT} \Big|_{\bar{T}_H} [\cos(3\omega t + \phi_H) + \cos(\omega t + \phi_H)] \\
 &= V_\omega \cos(\omega t + \phi_H) + V_{3\omega} \cos(3\omega t + \phi_H).
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

Comme pour le thermomètre, la mesure de la tension  $V_{3\omega}$  permet de déterminer les oscillations de température du chauffage  $\tilde{T}_H = |\tilde{T}_H| e^{i(2\omega t + \phi_H)}$ , connaissant la calibration de  $R_H$  et le courant d'excitation  $I_{AC}$ . La tension  $V_\omega$  est la somme d'un terme dû aux oscillations de température et d'un terme relié à la température moyenne, et n'apporte donc aucun renseignement supplémentaire.

Une fois que les températures du thermomètre et du chauffage sont identifiées, il ne reste plus qu'à calculer la puissance d'excitation afin de déterminer la capacité thermique du système en utilisant l'équation (3.6).

**Détermination de la puissance :** La puissance dissipée par effet Joule du côté du chauffage par l'application du courant d'excitation  $I_{AC}$  est :

$$\begin{aligned}
 P_H &= \left[ R_H(\bar{T}_H) + \frac{dR_H}{dT} \Big|_{\bar{T}_H} |\tilde{T}_H| \cos(2\omega t + \phi_H) \right] \times [I_{AC} \cos(\omega t)]^2 \\
 &= \left[ 1 + \cos(2\omega t) + \frac{d \ln(R_H)}{dT} \Big|_{\bar{T}_H} |\tilde{T}_H| \cos(2\omega t + \phi_H) (1 + \cos(2\omega t)) \right] \frac{I_{AC}^2}{2} R_H(\bar{T}_H) \\
 &= P_H^0 (1 + \cos(2\omega t) + \lambda_H).
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Pour le thermomètre, on trouve de la même manière :

$$\begin{aligned}
 P_T &= \left[ R_T(\bar{T}_T) + \frac{dR_T}{dT} \Big|_{\bar{T}_T} |\tilde{T}_T| \cos(2\omega t + \phi_T) \right] \times I_{DC}^2 \\
 &= \left[ 1 + \frac{d \ln(R_T)}{dT} \Big|_{\bar{T}_T} |\tilde{T}_T| \cos(2\omega t + \phi_T) \right] I_{DC}^2 R_T(\bar{T}_T) \\
 &= P_T^0 (1 + \lambda_T).
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

Le premier terme de l'équation (3.33) et les deux premiers de l'équation (3.32) sont simplement les puissances générées par le courant de lecture du thermomètre  $I_{DC}$  et d'excitation du chauffage  $I_{AC}$ , dans les parties constantes de  $R_T$  et  $R_H$ . Les termes additionnels  $\lambda_T$  et  $\lambda_H$  sont des corrections non linéaires dues aux oscillations de la résistance du thermomètre et du chauffage avec la température. Ces termes sont directement proportionnels à la sensibilité relative des thermomètres  $\frac{d \ln(R)}{dT}$  et aux oscillations de température. On peut les

exprimer en fonction de la sensibilité normalisée  $S(T)$  des éléments résistifs et du rapport entre l'amplitude des oscillations de température et de la température moyenne :

$$\lambda \propto \frac{d \ln(R(T))}{d \ln(T)} \frac{|\tilde{T}|}{T} = S(T) \frac{|\tilde{T}|}{T}. \quad (3.34)$$

En pratique, on ajuste le courant d'excitation pour que le rapport entre les oscillations de température et la température de base soit de l'ordre de 1 à 5 pour cent. La sensibilité normalisée du thermomètre et du chauffage dépendent de la température et diminuent lorsque la température augmente. Sa valeur est de l'ordre de 0.4 – 0.5 au-dessus de 10 K, les effets non linéaires représentent donc seulement quelques pour cent de la puissance totale. À plus basse température, cette valeur peut monter à 2 – 5 en fonction du type de Cernox utilisé, et la puissance non linéaire devient une fraction non négligeable de la puissance totale. Lorsque la température diminue, il est donc nécessaire de réduire les oscillations de température relatives pour garder  $\lambda \ll 1$ . Ces effets entraînent une augmentation non voulue de la puissance reçue par l'échantillon, qui n'est pas prise en compte dans notre modèle et cause une surestimation de la capacité thermique. Bien que la capacité thermique déterminée ne soit pas corrigée de cet effet, l'amplitude des termes  $\lambda$  est affichée *in situ* par notre programme, ce qui permet de vérifier que la mesure est effectuée dans les bonnes conditions.

Connaissant  $\bar{T}_T$ ,  $\tilde{T}_T$  et  $P_H^0$ , nous sommes capables de déterminer  $C$  en utilisant l'équation (3.6) du modèle idéal. L'analyse de la dépendance en fréquence de  $\tilde{T}_T$  et la comparaison avec celle de  $\tilde{T}_H$  permet de déterminer la gamme de fréquences sur laquelle les conditions du modèle idéal sont applicables.

En pratique, on ne fixe pas la fréquence arbitrairement, il existe une fréquence de travail optimale qui maximise le rapport signal sur bruit. Comme nous l'avons vu, la capacité thermique est déterminée grâce à la partie imaginaire (hors phase) des oscillations de température. La fréquence de travail idéale est celle qui maximise la partie imaginaire des oscillations de température pour une puissance d'excitation donnée :

$$\text{Im}(\tilde{T}) = P_{AC} \frac{2i\omega C}{k_e^2 + 4\omega^2 C^2}, \quad (3.35)$$

qui est maximale pour  $2\omega = k_e/C$ , c'est-à-dire, lorsque le système est excité à sa fréquence caractéristique. À cette fréquence, les parties réelles et imaginaires des oscillations de température sont identiques, ce qui revient à fixer la phase des oscillations de température à  $\phi = 45^\circ$ . Expérimentalement, on s'assure toujours que le système répond bien comme le modèle idéal à  $\phi = 45^\circ$ , dans le cas contraire, la phase peut-être diminuée en baissant la fréquence, pour obtenir une mesure plus juste en limitant les effets de découplage, au détriment du rapport signal sur bruit.

### 3.2.3 Thermométrie, cryogénie et champ magnétique

Comme nous l'avons vu, la détermination de la capacité thermique repose sur la connaissance des courbes de calibration du thermomètre et du chauffage, la thermométrie étant l'un

des points les plus importants dans un dispositif de calorimétrie. Dans cette section, nous allons voir comment sont déterminées ces relations de calibration en fonction de la température, mais également du champ magnétique, que nous n'avons pas mentionné jusqu'à présent et qui joue pourtant un rôle important au travers de la magnétorésistance des Cernox, surtout à fort champ magnétique. La thermométrie étant indissociable du contrôle de la température et du champ magnétique, j'en profiterai pour présenter le dispositif cryogénique ainsi que les dispositifs de champs intenses que j'ai utilisés tout le long de mon doctorat.

### Calibration des thermomètres

Nous venons de voir que si nous sommes en mesure de contrôler les courants d'excitation et de mesurer les tensions aux bornes du chauffage et du thermomètre, il suffit "uniquement" de connaître la relation entre leurs résistances et la température afin de déterminer la capacité thermique d'un échantillon. En pratique, il s'agit de la partie la plus difficile à mettre en place, car bien que nous soyons capables de mesurer des variations de température extrêmement faibles, inférieures au pour mille, la détermination de la température absolue mieux qu'au pour cent est très difficile. De plus, dans un dispositif spécialement développé pour les forts champs magnétiques à basse température comme le nôtre, il est nécessaire de prendre en compte la magnétorésistance des éléments thermométriques. Au bout du compte, il nous faut connaître les relations  $R_T(T, B)$  et  $R_H(T, B)$ .

Tout d'abord, nous ne calibrons pas séparément les calorimètres, principalement parce que nous en avons plusieurs et qu'à force de manipulations et d'expériences, ils finissent souvent par casser, un jour ou l'autre. Il serait donc beaucoup trop gourmand en temps et en énergie de procéder à une calibration individuelle de chacun d'entre eux. Notre méthode consiste à calibrer soigneusement un thermomètre de référence, en ajoutant des données au fil des campagnes de champs magnétiques intenses, et de calibrer ensuite nos calorimètres par rapport à ce précieux thermomètre.

Pour les basses températures, nous utilisons un thermomètre RuO qui possède une magnétorésistance particulièrement faible (par rapport à ceux vendus par Lakeshore) et monotone (à forts champs au-dessus de 1 K). La température de base de notre cryostat (celle du bain thermique) est fixée grâce à ce thermomètre par un contrôleur de température Cryocon 62.

Le thermomètre principal a été calibré initialement en champ nul par rapport à plusieurs Cernox calibrées par Lakeshore au-dessus de 2 K, et par rapport à un thermomètre de germanium en dessous de 2 K. L'accord général entre les calibrations des thermomètres en dessous et au-dessus de 2 K est de l'ordre de 1 – 2 %, ce qui fixe notre incertitude sur la calibration en champ nul. En pratique, il est difficile d'avoir une calibration en champ nul meilleure que le pour cent.

La magnétorésistance du thermomètre a été déterminée de 80 mK à 4 K jusqu'à 16 T grâce au même thermomètre de germanium placé dans une zone de champ compensé. Au cours de mon doctorat, nous avons dû continuer ces calibrations pour étendre notre gamme de mesure au-delà de 16 T, dans cette zone basse température en dessous de 4 K. Ce travail

de longue haleine a été continué au fur et à mesure des campagnes de champs intenses, et les données antérieures réanalysées avec les calibrations les plus récentes.

Notre approche a été de calibrer le thermomètre principal grâce à un condensateur d'étalonnage, dont la capacité dépend de la température, mais pas du champ magnétique. Ce type de condensateur ne peut pas être utilisé directement en tant que thermomètre, car la relation entre sa capacité et la température varie d'un refroidissement à l'autre et dérive avec un long temps de stabilisation. Notre méthode consistait à réguler la température sur le condensateur de calibration en l'absence de champ magnétique grâce à un pont de capacitance, tout en mesurant la température grâce au thermomètre RuO. À température connue, nous pouvions faire varier le champ magnétique, la température étant fixée par la régulation sur le condensateur, tout en enregistrant la magnétorésistance de la RuO. Au total, nous avons effectué de nombreuses rampes en champ de calibration, de 1.5 K à 8 K jusqu'à 35 T, généralement réalisées en début de campagne de champs intenses.

La dépendance monotone de la magnétorésistance de la RuO permet d'extrapoler les calibrations en dessous de 1.5 K. La calibration de 1.5 K à 8 K jusqu'à 35 T a été vérifiée grâce à un thermomètre à pression d'hélium 4, qui donne un accord avec nos calibrations en champ de l'ordre de quelques pour mille.

La nappe de magnétorésistance est ensuite utilisée pour déterminer la variation entre la température apparente (la température donnée par la calibration à champ nul en présence de champ magnétique) et la température réelle en fonction du champ magnétique et de la température. Ceci permet de s'affranchir d'artefacts qui proviendraient des calibrations en champ nul, notamment lors de soustractions de courbes à plusieurs champs. La nappe de correction en fonction du champ et de la température est lissée et implémentée avec la calibration en champ nul dans le programme LabView qui pilote l'expérience, qui utilise un *spline* pour interpoler les corrections à tous les champs et températures.

Une fois le thermomètre principal calibré, on peut procéder à la calibration des calorimètres. La procédure est plus simple car il suffit d'effectuer des rampes en température et en champ tout en enregistrant la résistance  $R_T$  et  $R_H$  et la température du thermomètre principal RuO calibré. Le reste de la calibration des calorimètres est identique à celle du thermomètre principal.

La validité de nos calibrations en dessous de 1.5 K est confirmée par la mesure de la chaleur spécifique d'un échantillon de cuivre, que nous avons comparée aux résultats du Bureau National des Standards (NBS). Notre mesure à 32 T est en excellent accord avec les données du NBS en champ nul, comme le montre la Fig. 3.8 a). L'écart aux plus hautes températures peut provenir de l'erreur due à la contribution des addenda, qui contient principalement une contribution de phonons. La Fig. 3.8 b) montre que notre détermination de  $C_{el}/T$  en fonction du champ et à différentes températures est en accord avec les résultats du NBS dans les 5 % de non-reproductibilité associée à notre technique de mesure.

Nos mesures pour les champs inférieurs à 8 T montrent cependant une augmentation anormale de la capacité thermique à bas champ. Cet effet diminue avec la température et le champ magnétique. Il devient négligeable au-dessus de 4 K et au-delà de 8 T aux plus

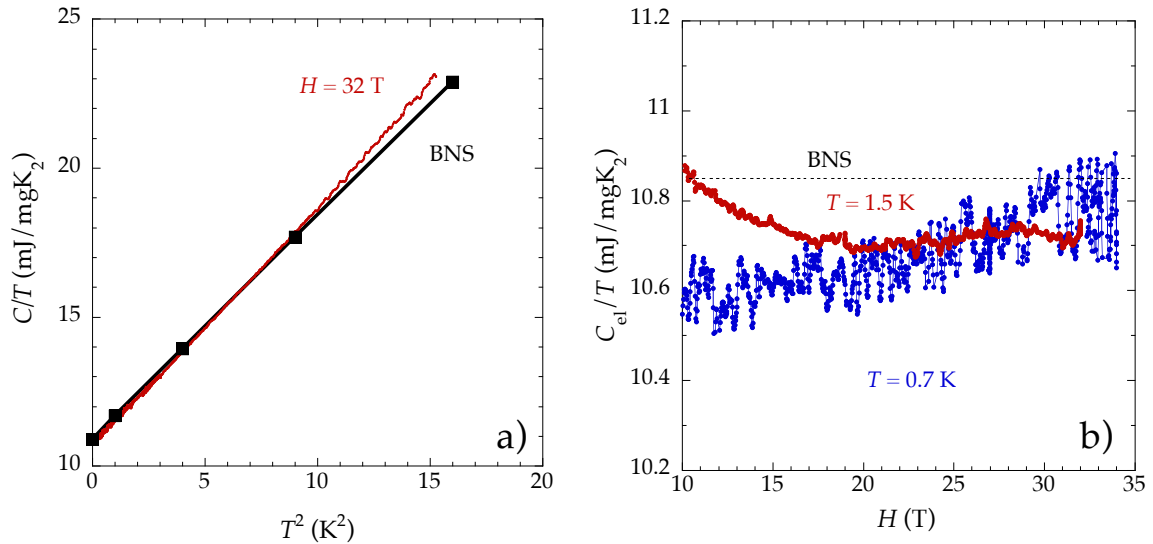


FIGURE 3.8 a) Dépendance en température de la chaleur spécifique du cuivre mesurée à 32 T comparée aux résultats du Bureau National des Standards (NBS). b) Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique électronique du cuivre à 1.5 K et 0.7 K comparée aux résultats du NBS.

basses températures. Cet effet est observé dans tous nos calorimètres et semble dépendre de la quantité d'époxy utilisée pour réaliser les contacts. Il pourrait être causé par la présence d'une anomalie de Schottky au sein de l'époxy, mais notre modèle thermique ne parvient pas à décrire ce comportement. Il s'agit d'une augmentation relative de la capacité thermique du système, et non d'une augmentation absolue comme on l'attendrait si une anomalie de Schottky faisait varier  $C_{\text{add}}$  avec le champ et la température. Il serait donc intéressant de réaliser des calorimètres avec un autre type d'époxy pour vérifier cette hypothèse. Les mesures présentées dans cette thèse étant dans la grande majorité effectuées à des champs supérieurs à 8 T, cet effet n'a pas été problématique. Pour les quelques mesures réalisées en dessous de 8 T, nous avons corrigé nos résultats à l'aide de la dépendance en champ magnétique de  $C_{\text{add}}$ .

### Cryogénie et champ magnétique

Comme nous allons le voir, les principaux travaux de mon doctorat portent sur l'étude de la chaleur spécifique à basse température dans l'état normal des cuprates. Il était donc nécessaire de pouvoir mesurer la chaleur spécifique en présence de champs magnétiques intenses à des températures suffisamment basses pour que la contribution électronique soit identifiable et sur une gamme suffisamment importante pour être capable de déterminer si elle varie en fonction de la température.

Pour les mesures à bas champ en dessous de 8 T, nous utilisons une canne de mesure à  $^3\text{He}$  à charbon. Ce dispositif permet de condenser une petite quantité d' $^3\text{He}$  et de réduire sa pression de gaz grâce à un charbon dont la température est contrôlée afin qu'il absorbe ou

libère des atomes en phase gazeuse. Ce dispositif permet d'atteindre une température de base de 0.3 K, avec une autonomie suffisante pour effectuer deux allers/retours 0.3 à 2.5 K avec une seule condensation. Cette canne de mesure peut être utilisée dans le cryostat du laboratoire qui est doté d'une bobine supraconductrice NbTi horizontale pouvant générer jusqu'à 8 T. Comme tous les échantillons sur lesquels j'ai travaillé possèdent des champs critiques bien supérieurs à 8 T, ce cryostat a principalement servi à faire des mesures en champ nul et des mesures préliminaires à bas champs.

Avant le début de mon doctorat, les mesures à des champs magnétiques supérieurs à 8 T étaient réalisées au LNCMI Grenoble avec une canne  $^4\text{He}$  qui permettait de mesurer jusqu'à  $\sim 1.5$  K. Mon projet de doctorat nécessitait d'accéder à l'état fondamental à basse température de matériaux avec une supraconductivité plus robuste, et donc des champs plus élevés. Il a donc fallu adapter notre dispositif afin de pouvoir mesurer la chaleur spécifique jusqu'à 0.3 K en champs magnétiques intenses.

La première étape a été d'adapter notre canne de mesure  $^3\text{He}$  afin qu'elle puisse être utilisée dans la bobine supraconductrice Nb<sub>3</sub>Sn du LNCMI. Cela a nécessité des modifications mineures de l'attache de la canne et le remplacement d'une pièce magnétique du porte-échantillon. Après calibration, cette opération a permis d'étendre notre gamme de champs de 8 T à 18 T en  $^3\text{He}$ .

Pour les mesures au-delà de 18 T, nous utilisons les bobines résistives du LNCMI Grenoble, qui délivrent jusqu'à 34 – 36 T, en fonction des installations. Les bobines résistives ont généralement une zone de champ plus restreinte que celle des bobines supraconductrices et possèdent des aimants "chauds", situés en dehors du cryostat. Il a été nécessaire d'utiliser une autre canne de mesure, beaucoup plus compacte, car le diamètre de notre cryostat  $^3\text{He}$  était trop important pour l'utiliser avec les bobines résistives. Nous avons utilisé la canne  $^3\text{He}$  du LNCMI, qui s'est révélée un peu plus compliquée à installer et à utiliser, car sa réserve d' $^3\text{He}$  et son dispositif de pompage sont situés en dehors du cryostat. Avec une température de base un peu plus élevée (0.5 – 0.8 K), ce dispositif permet de descendre à sa température de base en quelques heures et donc de changer d'échantillon dans la journée (contrairement à notre canne  $^3\text{He}$  qui a un temps de refroidissement d'environ 16 h), ce qui est un avantage notable lors des campagnes de champ intense où moins de 24 h séparent deux mesures successives. Nous avons fabriqué un nouveau porte-échantillon adapté à ce cryostat, sur lequel nous pouvons monter deux calorimètres en position horizontale ou verticale, un thermomètre/chauffage ainsi que le condensateur de calibration, visibles en Fig. 3.9. Finalement, il a fallu procéder aux mesures de calibration du thermomètre principal et des différents calorimètres (en suivant la procédure de la section 3.2.3) afin d'être en mesure de déterminer la chaleur spécifique dans ces nouvelles conditions de champ magnétique.

### 3.2.4 Électronique d'acquisition

Nous allons finir par une présentation du dispositif électronique expérimental que nous utilisons afin de générer les courants de lecture et d'excitations et de déterminer les tensions



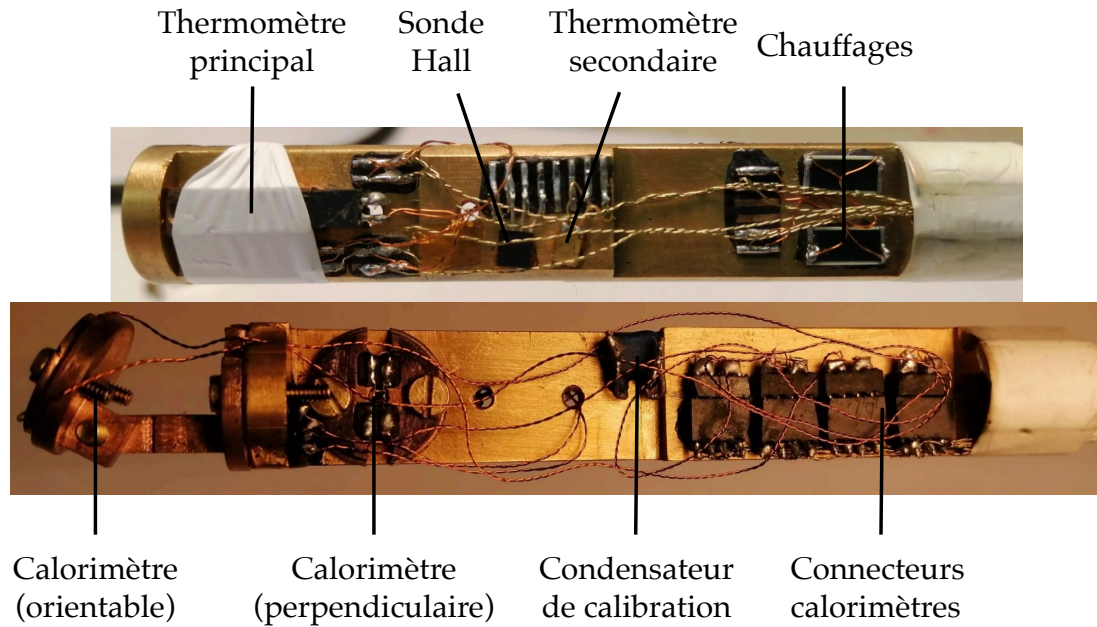


FIGURE 3.9 Photographies du porte échantillon utilisé en champs intenses. **Haut** : vue du dessous, montrant le thermomètre principal (RuO), le thermomètre secondaire (Cernox), la sonde Hall (permettant de vérifier l'orientation du champ lors de l'utilisation de bobines horizontales) et les chauffages de régulation. **Bas** : vue du dessus, montrant les deux montages possibles des calorimètres (montage longitudinal/orientable et perpendiculaire, lorsque le champ est appliqué avec une bobine verticale), le condensateur de calibration et les connecteurs électriques des calorimètres.

aux bornes du chauffage et du thermomètre, ce qui nous permet de mesurer la capacité thermique de nos échantillons en utilisant la méthode présentée en section 3.2.2.

Tous les courants alternatifs utilisés, c'est-à-dire les courants de lecture de la température du thermomètre et du chauffage  $i_T$  et  $i_H$ , ainsi que le courant d'excitation  $I_{AC}$ , sont générés par une source de courant commandée en tension par un double *lock-in* [Zurich Instrument HF2LI](#), dont un côté est utilisé pour le chauffage et l'autre pour le thermomètre. Le courant continu de lecture des oscillations de température du thermomètre  $I_{DC}$  est généré par une source de tension continue [Yokogawa 7651 DC Voltage Source](#), et additionné au signal alternatif  $i_T$  grâce à la fonction *add* du côté thermomètre du *lock-in*. La source de courant qui convertit les tensions générées par le *lock-in* est développée au CNRS et permet de convertir une tension d'entrée de  $\pm 1$  V en un courant proportionnel sur différentes gammes, de  $\pm 1$   $\mu$ A à  $\pm 10$  mA.

À basse température (en dessous de 4 K), les amplitudes de  $i_T$  et  $i_H$  sont de l'ordre de 0.1  $\mu$ A, tandis que les courants  $I_{AC}$  et  $I_{DC}$  varient de 1 à 10  $\mu$ A. La puissance générée par les courants de lecture est donc plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle générée par le courant d'excitation. De plus, les fréquences élevées  $\omega_T$  et  $\omega_H$  supérieures à 100 Hz, sont choisies bien au-delà du temps de réponse du système afin de ne pas induire d'oscillations



de température. Les tensions aux bornes du chauffage et du thermomètre sont ensuite filtrées (passe-bande 0.03 Hz et 30 kHz) et amplifiées par deux amplificateurs à bas bruit [Stanford SR560 low noise Preamplifier](#), de 5 à 200 fois afin d'obtenir des tensions à  $V_{2\omega}$  et  $V_{3\omega}$  de l'ordre de la fraction à la dizaine de millivolts. Ceci permet d'obtenir un rapport signal sur bruit inférieur à  $10^{-4}$  sur la tension, qui engendre un bruit inférieur à  $10^{-3}$  sur la capacité thermique (aux plus basses températures, l'utilisation de courant de lecture plus faible pour limiter l'effet de découplage du thermomètre augmente le bruit de mesure, comme le montre la Fig. 3.8 b)).

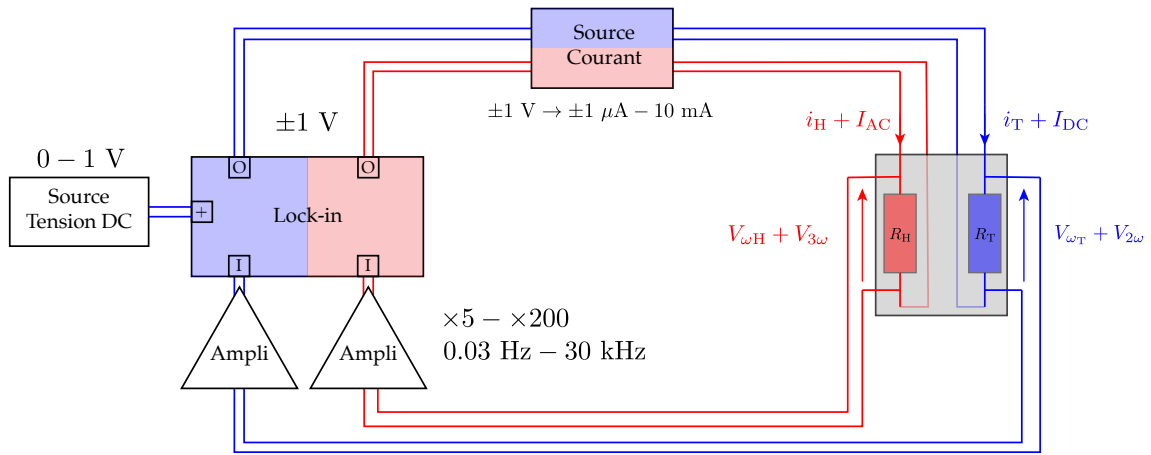


FIGURE 3.10 Schéma électronique du dispositif de calorimétrie. La source de courant commandée en tension par le *lock-in* et la source de tension DC génère les courants de lecture de température  $i_T$  et  $i_H$ , d'excitation du chauffage  $I_{AC}$  et de lecture des oscillations de température du thermomètre  $I_{DC}$ . Ces courants sont injectés dans les deux résistances  $R_T$  et  $R_H$  de la Cernox, qui jouent le rôle de chauffage et de thermomètre. Les tensions générées aux bornes de ces deux résistances sont amplifiées et filtrées et les composantes  $V_{\omega_T}$ ,  $V_{\omega_H}$ ,  $V_{2\omega}$  et  $V_{3\omega}$  sont analysées par le *lock-in*.

Le *lock-in* permet ensuite d'obtenir les amplitudes et phases des tensions  $V_{\omega_T}$ ,  $V_{\omega_H}$ ,  $V_{2\omega}$  et  $V_{3\omega}$ . Tout le dispositif électronique de notre chaîne d'acquisition est illustré en Fig. 3.10. Bien qu'étant adapté aux hautes fréquences, le HF2LI a l'avantage de pouvoir mesurer des fréquences communes ainsi que leurs harmoniques sur les deux entrées, ce qui permet la lecture des tensions à  $2\omega$  du thermomètre, celle à  $3\omega$  du chauffage ainsi que les températures de base à  $\omega_T$  et  $\omega_H$  en utilisant un seul instrument.

La non-reproductibilité de nos mesures provient de variations d'une mesure à une autre des températures du thermomètre et du chauffage par rapport à celle du thermomètre de référence. Comme le thermomètre et le chauffage du calorimètre sont calibrés par rapport à ce thermomètre de référence, ils devraient par définition indiquer les mêmes températures (lorsque l'on ne chauffe pas avec les courants  $I_{AC}$  et  $I_{DC}$ ). Pour tenir compte de ces variations, causées *a priori* par des dérives lentes des instruments, nous corrigeons manuellement les gains des préamplificateurs afin de fixer les températures à celle du thermomètre de référence. Cet ajustement des gains est généralement inférieur à 1 % et entraîne une variation

typique de la capacité thermique d'une mesure à une autre d'environ 5 %.

Une fois les tensions et courants déterminés, on peut calculer les puissances, les températures moyennes et les oscillations de température en utilisant les calibrations de  $R_T$  et  $R_H$  comme nous l'avons vu dans la section précédente. Tout ceci est fait grâce à un programme LabVIEW développé spécifiquement pour piloter toute l'expérience de calorimétrie. Il assure la communication avec tous les instruments, notamment le *lock-in* et la source de tension DC pour paramétrer les courants de mesures. Les calibrations implémentées dans le programme permettent également de déterminer la température des thermomètres principaux mesurés par des ponts de résistances et celles du calorimètre avec le *lock-in*.

Tous les paramètres de calorimétrie (oscillations de températures, puissances, phases, couplages, et les autres vus en section 3.2.2) sont calculés en temps réel, ce qui permet de vérifier les conditions d'application de notre modèle idéal, de déterminer la capacité thermique en utilisant l'équation (3.6) puis d'exporter toutes les données dans un fichier de données. Finalement, le programme permet de contrôler la température et le champ magnétique, et ainsi de paramétrer des séquences de mesure, simplement en remplissant un tableau qui configure les rampes en température et en champ magnétique à effectuer.

### 3.2.5 Protocole

Enfin, voici le protocole utilisé lors de nos mesures, ce qui permettra également de rappeler les différents effets à prendre en compte afin réaliser une mesure juste de la capacité thermique d'un échantillon.

1. Régler l'amplitude des courants  $i_H$  et  $i_T$  afin de mesurer  $\bar{T}_T$  et  $\bar{T}_H$  avec le meilleur rapport signal sur bruit sans chauffer le thermomètre et le chauffage du calorimètre par rapport au thermomètre de référence. Ajuster les gains des préamplificateurs pour que  $\bar{T}_T$  et  $\bar{T}_H$  soient égales à la température du thermomètre de référence.
2. Ajuster  $I_{AC}$  et  $I_{DC}$  pour avoir des oscillations de température relatives de 1 à 5 % et obtenir des tensions  $V_{2\omega}$  et  $V_{3\omega}$  de quelques millivolts à la dizaine de millivolts. Si les valeurs  $\lambda_T$  et  $\lambda_H$ , qui traduisent la puissance d'excitation du second ordre (voir section 3.2.2), sont trop élevées (supérieures au pour cent), il faut diminuer les courants d'excitations  $I_{AC}$  et  $I_{DC}$ .
3. Faire varier la fréquence d'excitation à température fixe, en déterminant  $C$ , les amplitudes et phases des oscillations de température  $\tilde{T}_T$ ,  $\tilde{T}_H$ ,  $\phi_T$  et  $\phi_H$  ainsi que les valeurs des conductances thermiques  $k_e$  et  $k_i$  et les comparer aux différents modèles.
  - Si leur comportement est celui du modèle idéal (voir section 3.1.1), on fixe la fréquence pour avoir une phase de  $\phi = 45^\circ$  et l'on effectue la mesure.
  - Si l'on remarque que  $C$  diminue avec la fréquence, cela indique une mauvaise thermalisation de l'échantillon (voir section 3.1.2) ou un effet de diffusivité dans les fils (voir section 3.1.4) (notons que nous n'observons plus cet effet avec les calorimètres à fils courts). Dans ce cas, il est nécessaire de diminuer la fréquence jusqu'à ce que  $C$  ne varie plus, ou le cas échéant mieux coller l'échantillon.

- Si les oscillations du côté du thermomètre et du chauffage sont différentes, le thermomètre et le chauffage ne sont pas idéalement thermalisés avec le reste du calorimètre et l'échantillon (voir section 3.1.3). Il convient de diminuer le courant de lecture du thermomètre  $I_{DC}$  afin que sa température s'approche au maximum de la température de l'échantillon.
4. Lors d'une mesure en fonction de la température, il convient de réaliser ces tests sur l'ensemble de la gamme de température étudiée. Notre interface nous permet de programmer les courants et la fréquence d'excitation en fonction de la température lorsqu'un ensemble de paramètres ne convient pas sur toute la gamme de température.
  5. Une fois ces tests réalisés, nous pouvons effectuer la mesure.

## Chapitre 4

# Étude thermodynamique de la transition pseudogap

Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés de la phase pseudogap, et plus particulièrement de ses propriétés à basse température dans l'état normal rendu non supraconducteur par l'application de forts champs magnétiques. Au cours de ce projet, nous avons utilisé notre dispositif de calorimétrie afin de mettre en évidence la dépendance en température et en dopage de la chaleur spécifique électronique au voisinage du dopage  $p^*$  en dessous duquel la phase pseudogap apparaît. Comme nous l'avons vu dans la section 1.3.2, certaines théories prédisent l'existence d'un PCQ à  $p^*$ , il est donc crucial de déterminer si des signatures thermodynamiques existent au voisinage de ce point.

Pour nous assurer que nos observations reflètent bien les propriétés intrinsèques à la physique des cuprates et non des particularités de certains composés, nous avons étudié différentes familles de cuprates : Nd-LSCO et Eu-LSCO, LSCO, Bi2201 et Tl2201. Ce chapitre est séparé en quatre parties qui présentent les résultats et discussions relatives à ces différents composés.

Dans la première partie 4.1, je présenterai l'étude initiale que nous avons menée sur les composés Nd-LSCO et Eu-LSCO, et qui a permis de mettre en évidence une dépendance en température logarithmique ainsi qu'un pic de la chaleur spécifique électronique à  $p^*$  (pour  $T \rightarrow 0$ ), que nous avons attribué à la présence d'un PCQ au dopage  $p^*$ . Ce projet, qui a été le point de départ de mes travaux de doctorat et auquel j'ai pu prendre part durant mon stage de fin de master, a été principalement mené par Bastien Michon durant son doctorat et est détaillé dans sa thèse [5], soutenue en 2017. Je présenterai les résultats de cette étude en mettant en avant ma contribution, à travers l'étude de polycristaux très surdopés, qui a permis de compléter les travaux de Bastien Michon sur des monocristaux.

Cette première partie permettra également d'introduire les trois parties suivantes, qui ont formé le cœur de mon travail de doctorat. Le développement instrumental permettant de mesurer la chaleur spécifique à basse température dans un environnement de champs

intenses jusqu'à 35 T m'a permis de vérifier que les signatures observées dans Nd-LSCO et Eu-LSCO sont également présentes dans les composés LSCO, Bi2201 et Tl2201, dont je discuterai dans les parties 4.2, 4.3 et 4.4.

## 4.1 Étude préliminaire : Nd-LSCO et Eu-LSCO

---

### 4.1.1 État de l'art de Nd-LSCO et Eu-LSCO

Les composés  $\text{Nd}_{0.4}\text{La}_{1.6-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  sont à plusieurs titres les candidats parfaits pour étudier le comportement de la chaleur spécifique dans l'état normal au voisinage de  $p^*$ .

Premièrement, dans ces composés la position du dopage critique du pseudogap  $p^*$  est bien renseignée : dans Nd-LSCO, les mesures de transport [32] indiquent qu'à  $p = 0.24$  la résistivité en fonction de la température est parfaitement linéaire, tandis qu'elle dévie de la linéarité à  $p = 0.23$  en dessous de  $T^*$ . Les mesures de spectroscopie [37] indiquent que le pseudogap est ouvert à  $p = 0.23$  et fermé à  $p = 0.24$ . Ces mesures suggèrent donc que la phase pseudogap se termine à  $p^* = 0.23 \pm 0.01$ , en accord avec la transition observée dans la densité de porteurs, qui commence à dévier de  $1 + p$  vers  $p$  à pour une même valeur  $p^*$  [32]. Un comportement très similaire est observé dans Eu-LSCO, ce qui nous permet de supposer que ces deux composés ont la même valeur de  $p^*$ , représentée dans leur diagramme de phase en Fig. 4.1.

Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, la surface de Fermi passe un point de van Hove pour un dopage  $p_{\text{vHs}}$  très proche du dopage  $p^*$  [37, 38] et pour lequel nous nous attendons à observer un comportement particulier de la chaleur spécifique (comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2), nous discuterons plus tard des conséquences de la proximité de ces deux dopages.

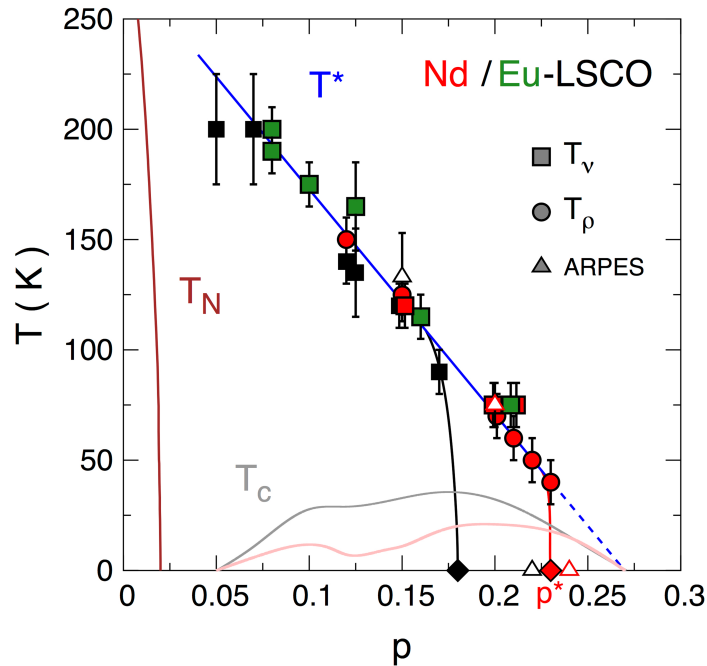


FIGURE 4.1 Diagramme de phase Nd-LSCO (rouge), Eu-LSCO (vert) et LSCO (noir), illustrant la température de Néel de l'ordre antiferromagnétique à longue portée  $T_N$  (ligne brune), les températures critiques  $T_c$  de LSCO (ligne grise) et Nd-LSCO (ligne rose) et la température  $T^*$  d'ouverture du pseudogap déterminée en ARPES [116, 37], effet Nernst ([117] et références internes) et résistivité [118, 63, 32]. Les losanges indiquent la position du dopage  $p^*$  [58, 63, 32] de LSCO et Nd-LSCO. Figure issue de la référence [6].

Le deuxième avantage de ces deux composés est la supraconductivité qui est bien moins robuste que dans les autres cuprates : la température critique au dopage optimal est inférieure à 20 K et le champ critique supérieur maximal est  $H_{c2} = 15$  T. Contrairement aux travaux sous champs magnétiques intenses qui vont être présentés plus tard, l'utilisation de 8 T permet ici de détruire la supraconductivité dans la majorité des échantillons.

Finalement, l'un des plus grands avantages de ces composés est la très large gamme de dopage sur laquelle il est possible d'avoir des échantillons monocristallins et polycristallins, qui recouvre la quasi-totalité du diagramme de phase.

#### 4.1.2 Dépendance en température : monocristaux et polycristaux

Durant ce projet, nous avons mesuré la chaleur spécifique d'un total de seize échantillons : cinq monocristaux de Eu-LSCO et six de Nd-LSCO avec des dopages principalement en dessous de  $p^*$ , complétés par cinq polycristaux de Nd-LSCO fortement surdopés et sous-dopés.

Je vais d'abord rappeler les résultats des mesures sur les monocristaux, qui sont présentés

en détail dans la thèse de Bastien Michon [5], puis je présenterai ceux obtenus sur les échantillons polycristallins qui ont été les premiers travaux de mon doctorat et ont permis de compléter l'étude avec des dopages au-dessus de  $p^*$ .

### Étude des monocristaux

Les cinq monocristaux de Eu-LSCO que nous avons étudiés ont des taux de dopage  $p = 0.08, 0.11, 0.16, 0.21$  et  $0.24$  et ont été synthétisés par nos collaborateurs S. Pyon, T. Takayama et H. Takagi à l'Université de Tokyo. Les six monocristaux de Nd-LSCO ont des dopages de  $p = 0.12, 0.20, 0.22, 0.23, 0.24$  et  $0.25$  et ont été synthétisés par notre collaborateur J.-S. Zhou de l'Université du Texas à Austin.

**Anomalies de Schottky** Nous avons discuté dans la section 2.2.4 de la contribution des anomalies de Schottky, dues à la présence de systèmes quantiques à plusieurs niveaux. Nous allons nous rendre compte que ces anomalies sont problématiques en calorimétrie puisqu'elles peuvent largement dominer la chaleur spécifique totale sur certaines gammes de champ et de température, et empêcher de déterminer les autres contributions, notamment celle des électrons qui nous intéresse ici. Nous en avons observé dans la totalité des systèmes que nous avons étudiés.

Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, nous avons identifié deux anomalies de Schottky distinctes. La première,  $C_{hyp}$ , est une anomalie de Schottky nucléaire hyperfine observée à basse température (en dessous de 1 K) sous champ magnétique, aussi bien dans Eu-LSCO que dans Nd-LSCO. Sa dépendance en température et champ magnétique est bien décrite par l'équation (2.27) avec  $C_{hyp}/T \approx 4.8 \times 10^{-3} H^2/T^3$ , visible sur la Fig. 4.2 b). La deuxième,  $C_{Sch}$ , est une anomalie de Schottky magnétique d'origine électronique provenant des moments magnétiques des impuretés de néodyme de Nd-LSCO. Comme nous l'avons vu, le champ magnétique augmente le gap Zeeman et permet de déplacer l'anomalie de Schottky à plus haute température. La contribution de  $C_{Sch}$  dans Nd-LSCO est parfaitement décrite par l'équation (2.26) en prenant en compte la concentration en impuretés de néodyme (0.4 atome de néodyme par atome de cuivre). Comme nous allons le voir dans la section 4.1.2, lorsque nous présenterons les résultats des polycristaux, celle-ci est négligeable en dessous 2 K à 8 T et en dessous de 5 K à 18 T, ce qui permet de s'en affranchir en partie en combinant les deux ensembles de données à 8 T et 18 T.

Hormis la présence de cette anomalie de Schottky supplémentaire dans Nd-LSCO, toutes les analyses de données faites dans Eu-LSCO sont identiques à celles de Nd-LSCO. Nous présenterons la procédure d'analyse pour Eu-LSCO seulement et les résultats analysés pour les deux composés (voir la référence [5] pour les données brutes de Nd-LSCO).

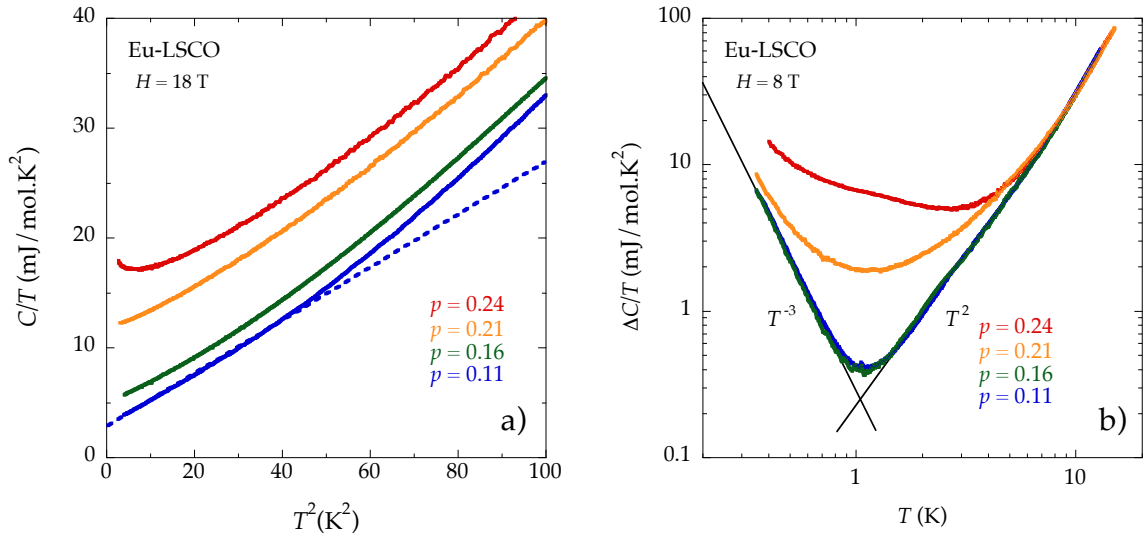


FIGURE 4.2 a) Chaleur spécifique  $C/T$  de quatre échantillons de Eu-LSCO, tracée en fonction de la température au carrée  $T^2$ , issue de mesures en  $^4\text{He}$  au-dessus de 2 K à 18 T. La ligne en pointillés représente un ajustement des données à  $p = 0.11$  en dessous de 40 K<sup>2</sup> où la chaleur spécifique est décrite par  $C/T = \gamma + \beta T^2$ . b) Évolution de la chaleur spécifique à ces mêmes dopages à 8 T mesurée en  $^3\text{He}$  au-dessus de 0.3 K après soustraction de  $\gamma$  à  $p = 0.11$  et d'une constante pour les autres dopages pour obtenir la même valeur à 10 K. L'échelle log-log permet de mettre en évidence la loi de puissance de la chaleur spécifique des phonons  $C_{\text{ph}}/T \sim T^2$  à haute température et de l'anomalie de Schottky hyperfine  $C_{\text{hyp}}/T \sim T^{-3}$  à basse température et la contribution additionnelle de la chaleur spécifique électronique à  $p = 0.21$  et 0.24.

**Dépendance en température et différentes contributions** La Fig. 4.2 a) montre la dépendance en température de la chaleur spécifique de Eu-LSCO dans l'état normal à 18 T pour différents dopages, mesurés en  $^4\text{He}$  au-dessus de 2 K. Sur cette gamme de température, l'anomalie de Schottky hyperfine  $C_{\text{hyp}}$  est négligeable et les données à  $p = 0.11$  pour  $T^2 < 40$  K<sup>2</sup> sont parfaitement décrites par le comportement métallique  $C/T = \gamma + \beta T^2$  représenté par la ligne en pointillés (la déviation au-dessus de 40 K<sup>2</sup> est due aux ordres supérieurs du développement de Debye de chaleur spécifique des phonons).

À haute température, les courbes aux différents dopages sont parallèles, ce qui indique que la chaleur spécifique des phonons varie peu avec le dopage. Celle-ci est bien décrite par un terme principal  $\beta \approx 0.24$  mJ/mol K<sup>4</sup>. Avec l'augmentation du dopage, les courbes se décalent vers le haut : la contribution des électrons  $C_{\text{el}}/T$  augmente. Pour  $p = 0.24$ , nous observons une déviation du comportement métallique, avec une remontée de la chaleur spécifique visible sur la Fig. 4.2 a) en dessous de 10 K<sup>2</sup>. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons mesuré la chaleur spécifique de ces mêmes échantillons en  $^3\text{He}$  jusqu'à 0.3 K, en nous limitant à un champ magnétique de 8 T afin limiter la contribution de l'anomalie de Schottky hyperfine.



Pour mettre en avant les dépendances en température des différentes contributions, nous avons soustrait la valeur de la constante  $\gamma$  déterminée sur la Fig. 4.2 a) à la courbe à  $p = 0.11$ , on obtient  $\Delta C/T = C/T - \gamma$ . Pour les autres dopages, on soustrait un terme constant à  $C/T$  afin que les valeurs de  $\Delta C/T$  aux différents dopages soient identiques à 10 K. Cette procédure permet de nous affranchir du terme constant de  $C/T$  et de déterminer les lois de puissances des autres contributions en traçant  $\Delta C/T$  en fonction de la température en échelle log-log. Les valeurs de  $\Delta C/T$  issues de nos mesures en  $^3\text{He}$  sont représentées en Fig. 4.2 b).

La Fig. 4.2 b) met clairement en évidence la dépendance en  $T^{-3}$  de  $C_{\text{hyp}}/T$  à basse température et celle en  $T^2$  de  $C_{\text{ph}}/T$  à haute température. À  $p = 0.11$  et  $0.16$ ,  $\Delta C/T = C_{\text{hyp}}/T + C_{\text{ph}}/T$ , ce qui signifie que la chaleur spécifique est parfaitement décrite par ces deux contributions en plus de la constante que nous avons soustraite, qui correspond à la chaleur spécifique électronique  $C_{\text{el}}/T = \gamma$  d'un métal standard. Pour  $p = 0.21$  et  $0.24$ , les données suivent asymptotiquement  $T^{-3}$  et  $T^2$ , respectivement aux plus basses et aux plus hautes températures. Entre ces deux limites, on note une contribution additionnelle à  $\Delta C/T$ , qui est dominante à  $T \approx 1$  K. Cette contribution additionnelle est à l'origine du comportement étrange que nous avons observé dans la Fig. 4.2 a), et provient d'une dépendance en température de la chaleur spécifique électronique. Pour déterminer cette dépendance en température de la chaleur spécifique électronique, il est nécessaire de nous débarrasser des contributions des anomalies de Schottky et des phonons.

**Soustraction d'une courbe de référence** Comme le montre la Fig. 4.2 b), les contributions  $C_{\text{hyp}}/T$  et  $C_{\text{ph}}/T$  sont extrêmement similaires pour les différents dopages ( $\Delta C/T$  a le même comportement asymptotique à basse et haute température). Ainsi, la soustraction d'une des courbes dont la chaleur spécifique électronique  $C_{\text{el}}/T$  est indépendante de la température permet de supprimer  $C_{\text{hyp}}/T$  et  $C_{\text{ph}}/T$  (leurs variations d'un échantillon à l'autre sont négligeables par rapport aux valeurs de la chaleur spécifique électronique, qui est dominante autour de 1 K).

Nous avons utilisé comme courbes de références  $p_{\text{ref}} = 0.11$  dans Eu-LSCO et  $p_{\text{ref}} = 0.12$  pour Nd-LSCO (utiliser la courbe  $p = 0.16$  plutôt que  $p = 0.11$  dans Eu-LSCO n'entraîne aucun changement significatif). La soustraction de la courbe de référence réduit également la chaleur spécifique électronique de la valeur de celle de la courbe de référence  $C_{\text{el}}(p_{\text{ref}})/T$ . Il suffit alors de rajouter à chaque courbe la valeur (constante) de  $C_{\text{el}}(p_{\text{ref}})/T$  après la soustraction de la courbe de référence pour avoir la dépendance en température de  $C_{\text{el}}/T$  aux autres dopages :

$$C_{\text{el}}(p) = C(p) - C_{\text{ph}} - C_{\text{hyp}} = C(p) - C(p_{\text{ref}}) + C_{\text{el}}(p_{\text{ref}}), \quad (4.1)$$

dans le cas de Nd-LSCO, cela soustrait également la contribution de l'anomalie de Schottky électronique  $C_{\text{Sch}}$ .

Nous allons maintenant discuter de la dépendance en température et en dopage des valeurs de  $C_{\text{el}}/T$  déterminées avec cette technique de soustraction.

**Dépendance en température de  $C_{el}/T$**  La dépendance en température de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  après soustraction des courbes de référence est illustrée en échelle semi-log dans la Fig. 4.3 a) pour Eu-LSCO et Fig. 4.3 b) pour Nd-LSCO. Dans Eu-LSCO, un champ de 8 T est appliqué, suffisamment pour détruire la supraconductivité dans tous les échantillons, à l'exception de  $p = 0.21$  qui reste supraconducteur en dessous de 2 K.

Dans Nd-LSCO, les données en dessous de 2 K sont tracées à 8 T afin de diminuer l'amplitude de l'anomalie de Schottky hyperfine, ce qui permet aussi de repousser l'anomalie de Schottky électronique au-dessus de 2 K. Au-dessus de 2 K, où l'anomalie de Schottky hyperfine devient négligeable, les données sont représentées à 18 T afin de repousser l'anomalie de Schottky électronique à plus haute température, au-dessus de 5 K. En diminuant l'amplitude des anomalies de Schottky, nous améliorons la qualité de notre processus de soustraction (les valeurs soustraites sont plus faibles). Tout comme dans Eu-LSCO, à 8 T la supraconductivité de tous les échantillons de Nd-LSCO est détruite à l'exception de  $p = 0.20$  qui reste supraconducteur en dessous de 2 K.

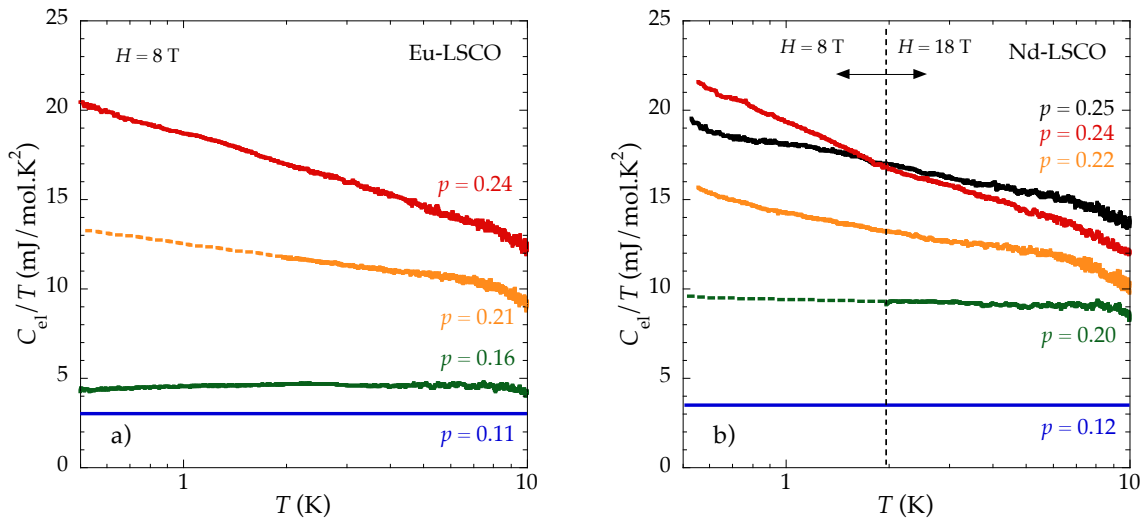


FIGURE 4.3 Dépendance en température de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  en fonction de la température en échelle semi-log dans Eu-LSCO a) et Nd-LSCO b). Le processus de soustraction (détaillé dans le texte) qui permet de déterminer  $C_{el}/T$  implique que les courbes à  $p = 0.11$  et  $0.12$  sont constantes. Les pointillés indiquent l'extrapolation de  $C_{el}/T$  de Eu-LSCO  $p = 0.21$  et Nd-LSCO  $p = 0.20$ , qui sont encore supraconducteurs en dessous de 2 K à 8 T.

Sur ces deux figures, on observe très clairement deux comportements distincts de la chaleur spécifique électronique en fonction de la température pour les différents dopages.

Premièrement, pour les dopages  $p \leq 0.20$ ,  $C_{el}/T$  est indépendante de la température, comme attendu pour un système métallique où  $C_{el}/T = \gamma$ . La valeur de  $C_{el}/T$  semble augmenter d'une faible valeur de  $3 - 4 \text{ mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2$  à  $p = 0.11 - 0.12$ , vers  $10 \text{ mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2$  à  $p = 0.20$ .

Pour les dopages  $p \geq 0.20$ , la chaleur spécifique électronique n'est plus indépendante de la température, mais suit une loi logarithmique  $C_{el}/T = \gamma_0 + B \ln(T_0/T)$ . Les valeurs de  $B$  sont très proches entre Nd-LSCO et Eu-LSCO et sont maximales proche de  $p^* = 0.23$ , où ce coefficient vaut  $B = 2 - 3 \text{ mJ/mol K}^2$ .

La présence de cette dépendance en température de  $C_{el}/T$  est une indication claire que le système ne peut pas être décrit par un liquide de Fermi au voisinage de  $p^*$ . De plus, il paraît évident que la valeur de  $C_{el}/T$  dépend fortement du dopage, puisqu'elle augmente quasi continûment de  $3 - 4 \text{ mJ/mol K}^2$  à bas dopage et augmente jusqu'à  $20 - 22 \text{ mJ/mol K}^2$  pour  $p = 0.24 \approx p^*$  à  $T = 0.5 \text{ K}$ . Comme l'un des principaux effets du pseudogap est une chute de la densité d'états électroniques, on s'attend à ce que les valeurs de  $C_{el}/T$  soient de plus en plus faibles lorsque l'on diminue le dopage en dessous de  $p^*$ . Au vu de la courbe à  $p = 0.25$ , il n'est pas évident que cette augmentation cesse au-dessus de  $p^*$ , puisque celle-ci croise la courbe à  $p = 0.24$ . Il est donc nécessaire d'étudier d'autres échantillons avec des dopages plus élevés, afin de vérifier si ce comportement peut s'expliquer seulement par l'ouverture du pseudogap. Pour savoir comment  $C_{el}/T$  évolue au-dessus de  $p^*$ , nous avons étudié des échantillons polycristallins très surdopés, la synthèse de monocristaux à dopage en strontium plus élevé que  $p = 0.25$  étant particulièrement difficile.

### Étude des polycristaux

Les monocristaux que nous avons étudiés ne couvrent que la gamme de dopage en dessous et légèrement au-dessus de  $p^*$  avec un dopage maximal de  $p = 0.25$ , car il est difficile de synthétiser des échantillons de taille suffisante avec des taux de strontium élevés. Les résultats précédents suggèrent que  $C_{el}/T$  augmente systématiquement avec le dopage en dessous de  $p^*$ , ce qui pourrait s'expliquer par l'ouverture du pseudogap, qui est associée à une perte de densité d'états électroniques. Si tel était le cas, on s'attendrait à ce que cette évolution cesse pour les dopages au-dessus de  $p^*$ .

Pour étudier le comportement de  $C_{el}/T$  pour les dopages plus élevés que  $p^*$ , nous avons mesuré la chaleur spécifique d'échantillons polycristallins de dopage  $p = 0.27, 0.36$  et  $0.40$ , ainsi que celle de deux échantillons à plus bas dopages à  $p = 0.07$  et  $0.12$ . Ces échantillons ont été synthétisés et fournis sous forme de poudres par nos collaborateurs Q. Ma, M. Dragomir, H. A. Dabkowska et B. D. Gaulin de l'Université de McMaster. Comme les poudres sont difficiles à manipuler et à peser, nous les avons placées dans une presse sous 3.5 tonnes pendant 2 heures afin de former des barrettes d'environ  $0.5 \times 0.5 \times 10 \text{ mm}^3$  que nous avons ensuite recuites à  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote pendant 48 heures avec l'aide de P. Toulemonde et M. Nunes-Regueiro à l'Institut Néel. Après ce traitement, les échantillons deviennent des frittés polycristallins avec une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulés et coupés à la taille désirée.

La première étape a été de vérifier l'accord entre les mesures sur les polycristaux et les monocristaux, ce que nous avons fait en comparant la chaleur spécifique de nos deux échantillons à  $p = 0.12$ , dont la dépendance en température en champ nul est illustrée en Fig. 4.4 a).

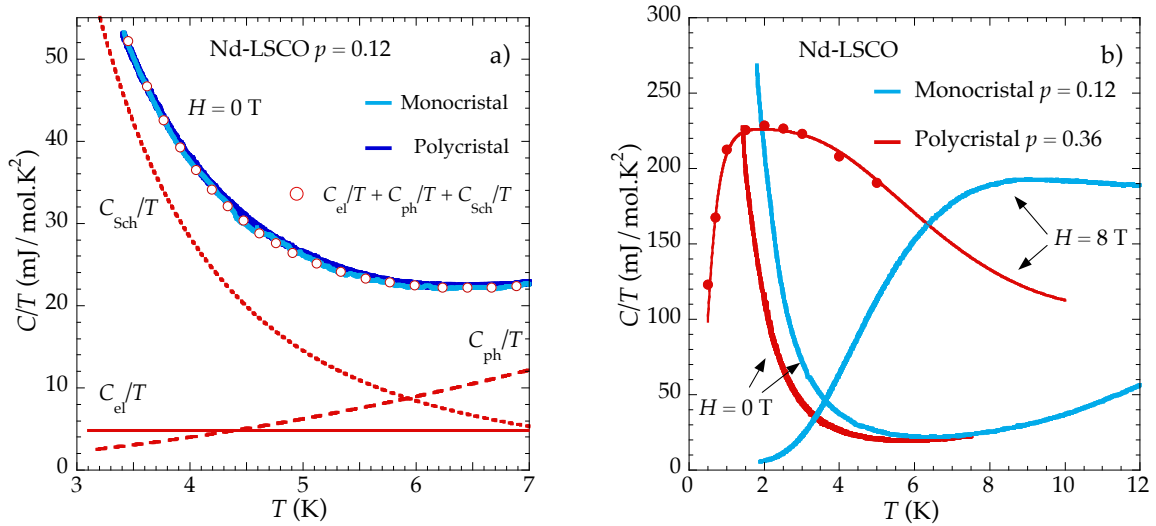


FIGURE 4.4 a) Dépendance en température de la chaleur spécifique  $C/T$  en champ nul de Nd-LSCO  $p = 0.12$  pour l'échantillon monocristallin (trait bleu clair) et polycristallin (trait bleu foncé, visible derrière l'autre courbe). Ces deux courbes sont parfaitement décrites par la somme de trois contributions :  $C_{el}/T = \gamma$  (ligne rouge),  $C_{ph}/T = \beta T^2$  (tirets rouges) et  $C_{Sch}/T = A/T^3$  (pointillés rouges), leur somme est représentée par les cercles rouges. b) Comparaison de la dépendance en température de la chaleur spécifique  $C/T$  d'un monocristal de Nd-LSCO à  $p = 0.12$  (traits bleu clair) et d'un polycristal de Nd-LSCO à  $p = 0.36$  (traits rouges) en champ nul et à 8 T.

On remarque que les données en champ nul du monocristal et du polycristal sont identiques et sont très bien décrites par la somme de la contribution des électrons  $C_{el}/T = \gamma$  (constante comme nous l'avons vu avec le monocristal à  $p = 0.12$ ), des phonons  $C_{ph}/T = \beta T^2$  et de l'anomalie de Schottky  $C_{Sch}/T = A/T^3$  due aux moments des ions de néodyme, qui est différente de l'anomalie de Schottky hyperfine observée en dessous de 1 K (dans la limite où la température est plus grande que le gap entre les niveaux). Ces résultats montrent donc qu'il est possible de comparer directement les mesures issues des polycristaux avec celles des monocristaux.

Dans les monocristaux de Nd-LSCO, l'application d'un champ magnétique de 8 T permet de repousser l'anomalie de Schottky au-dessus de 2 K, comme le montre la Fig. 4.4 b) qui compare la chaleur spécifique du monocristal à  $p = 0.12$  à celle du polycristal à  $p = 0.36$  en fonction de la température en champ nul et à 8 T (l'échantillon  $p = 0.36$  est le seul polycristal que nous avons étudié sous champ magnétique). Alors que les anomalies de Schottky sont très similaires entre les deux échantillons en champ nul, on observe qu'elles diffèrent fortement à 8 T. Tandis que l'anomalie de Schottky est repoussée au-dessus de 2 K dans le monocristal, elle présente un maximum autour de 2 K dans le polycristal. Si les moments magnétiques des ions néodyme sont déjà orientés en champ nul, alors le champ appliqué forme un angle avec la direction de ces moments, qui varie d'un grain du polycristal à un autre. L'application d'un champ magnétique peut donc ouvrir des gaps

Zeeman d'amplitudes différentes en fonction de l'orientation des grains, ce qui devrait générer une superposition d'anomalies de Schottky avec des gaps différents. Ceci peut expliquer pourquoi l'anomalie de Schottky est située à plus bas champs dans le polycristal que dans le monocristal.

En appliquant un champ bien plus élevé que 8 T dans le polycristal, nous pourrions certainement repousser cette anomalie de Schottky en dehors de notre gamme de température de mesure, mais cela aurait également comme effet d'augmenter la contribution de l'anomalie de Schottky hyperfine, qui varie en  $H^2/T^3$ . De plus, comme les échantillons à  $p = 0.27, 0.36$  et  $0.40$  ne sont pas supraconducteurs, l'application de champ magnétique n'a pas d'autre intérêt que de déplacer la position de l'anomalie de Schottky. Nous nous contenterons donc d'étudier les courbes des polycristaux en champ nul au-dessus de 3 K puisque la chaleur spécifique est dominée par l'anomalie de Schottky à plus basse température.

La Fig. 4.5 a) montre la dépendance en température des cinq polycristaux en champ nul. Comme pour  $p = 0.12$ , la contribution de l'anomalie de Schottky dans tous les polycristaux domine à basse température, avec des valeurs plusieurs fois plus élevées que celles de  $C_{el}/T$ . Dans les monocristaux à 8 T, l'anomalie de Schottky hyperfine avait une amplitude suffisamment faible et variait suffisamment peu d'un échantillon à l'autre pour autoriser la soustraction d'une courbe de référence. Dans les polycristaux, l'anomalie de Schottky due aux moments magnétiques des ions néodyme varie plus fortement d'un échantillon à l'autre et comme son amplitude est importante par rapport à  $C_{el}/T$ , la procédure de soustraction employée pour les monocristaux ne permettrait pas de soustraire convenablement  $C_{Sch}/T$ .

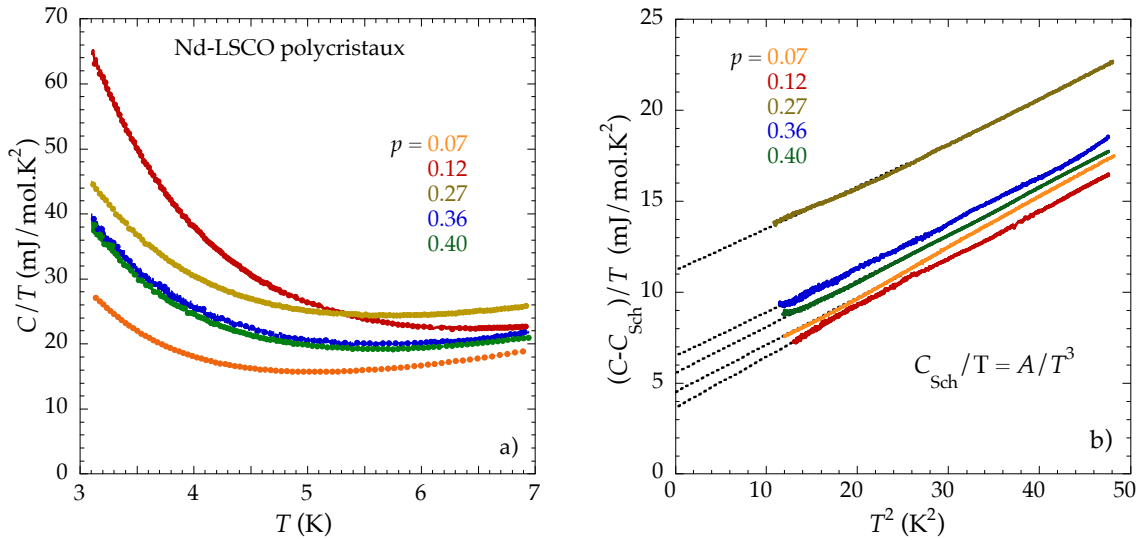


FIGURE 4.5 a) Dépendance en température de la chaleur spécifique  $C/T$  en champ nul de nos cinq échantillons de Nd-LSCO polycristallins. b) Après soustraction de la contribution  $C_{Sch}/T = A/T^3$  et tracée en fonction de  $T^2$ , les courbes sont bien décrites par la relation  $(C - C_{Sch})/T = \gamma + \beta T^2$ , indiquée par les lignes en pointillés.

Nous avons donc soustrait à chaque échantillon la contribution de  $C_{\text{Sch}}/T = A/T^3$  obtenue par un ajustement des données identique à celui indiqué dans la Fig. 4.4 a). La dépendance en température de la chaleur spécifique après soustraction de la contribution de  $C_{\text{Sch}}/T$  est représentée en Fig. 4.5 b). Toutes nos données après soustraction sont bien représentées par  $(C - C_{\text{Sch}})/T = \gamma + \beta T^2$ . La soustraction de la forte anomalie de Schottky électronique et la gamme de température de mesure plus élevée que celle des monocristaux ne nous permettent pas de déterminer une éventuelle dépendance en température de  $C_{\text{el}}/T$ . Comme attendu, la valeur de  $\gamma$  déterminée dans le polycristal à  $p = 0.12$  est identique à celle obtenue dans le monocristal. Dès à présent, nous remarquons que les valeurs de  $C_{\text{el}}/T = \gamma$  diminuent avec le dopage au-dessus de  $p^*$  et retrouvent des valeurs proches de celles obtenues à faible dopage, autour de  $5 \text{ mJ/mol K}^2$ . Ces valeurs sont bien inférieures aux  $22 \text{ mJ/mol K}^2$  obtenues à basse température pour  $p \sim p^*$ . Nous allons discuter de cette évolution en dopage dans la section suivante.

#### 4.1.3 Dépendance en dopage

La dépendance en dopage des valeurs de  $C_{\text{el}}/T$  issues de coupes en température à 0.5 K et 10 K de tous nos monocristaux de Eu-LSCO et Nd-LSCO, ainsi que celle des valeurs de  $C_{\text{el}}/T = \gamma$  déterminées dans les échantillons polycristallins sont représentées en Fig. 4.6. Ces données sont complétées par celles de la littérature provenant d'échantillons de LSCO non supraconducteurs à bas [119] et forts dopages [30, 120].

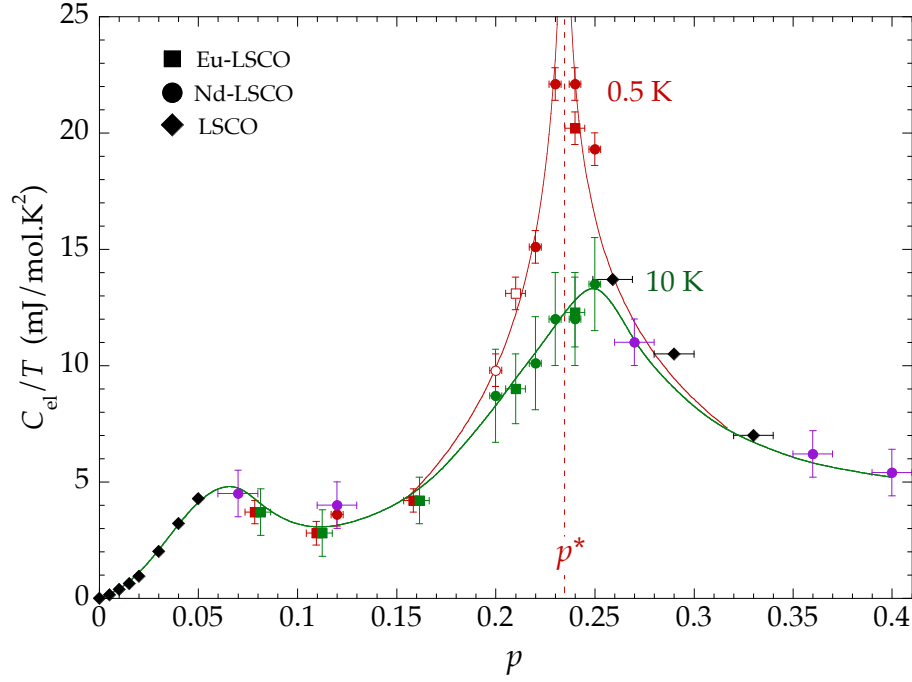


FIGURE 4.6 Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  de nos échantillons monocristallins de Eu-LSCO (carrés) et Nd-LSCO (cercles) issue de coupes en température à 0.5 K (rouge) et 10 K (vert) et des mesures sur les polycristaux (violet). Les données de LSCO issues des références [119, 120, 30] permettent de compléter la gamme de dopage très sous-dopée et très surdopée. La ligne verte est un guide pour l'œil représentant les données à 10 K et la courbe rouge représente schématiquement une augmentation de  $C_{el}/T \sim \ln(|p - p^*|)$ .

On observe que les données de Eu-LSCO, Nd-LSCO et LSCO suivent une même courbe continue dont le comportement varie en fonction de la zone de dopage.

À très faible dopage,  $C_{el}/T$  s'annule lorsque le système est dans l'état isolant (densité d'états nulle), puis augmente avec l'apparition de la SF lorsque le dopage augmente.

Dans la gamme de dopage  $p = 0.08 - 0.15$  où l'ODC est présent,  $C_{el}/T = \gamma$  est indépendant de la température comme dans un métal classique, ce qui n'est pas surprenant car nous avons vu dans la section 1.3.2 que l'ODC possède les caractéristiques d'un liquide de Fermi.

Pour  $p > 0.30$ , les mesures des polycristaux montrent que la chaleur spécifique électronique prend des valeurs  $C_{el}/T \approx 5 - 7$  mJ/mol K<sup>2</sup>, très proches de celles observées dans Tl2201 [121, 28, 27] et LSCO [30] pour des dopages similaires et qui semblent caractéristiques du liquide de Fermi à fort dopage.

Finalement, la zone qui nous intéresse est celle autour de  $p^* = 0.23 \pm 0.01$ . À 10 K,  $C_{el}/T$  montre un maximum local large au voisinage de  $p = 0.24 - 0.25$ . Comme le suggéraient les dépendances en température de  $C_{el}/T$ , montrées en Fig. 4.3, la diminution de la température



transforme ce large maximum en un pic marqué autour  $p^*$ , dont la valeur maximale, atteinte pour  $p^* = 0.23 \pm 0.01$  est de  $22 \text{ mJ/mol K}^2$  à  $0.5 \text{ K}$ . Au voisinage de  $p^*$ , la dépendance en dopage peut être représentée par  $C_{\text{el}}/T \sim -\ln(|p - p^*|)$ , comme le montre la ligne rouge sur la Fig. 4.6.

Ces résultats montrent que le comportement de la chaleur spécifique électronique au voisinage du dopage  $p^*$ , où le pseudogap se termine, dévie fortement du comportement attendu pour un liquide de Fermi. Dans la section suivante, nous allons voir les scénarios pouvant expliquer ce comportement.

#### 4.1.4 Discussion et lien avec les autres projets

Nous observons donc dans l'état normal de Eu-LSCO et Nd-LSCO, une chaleur spécifique électronique pouvant être décrite par  $C_{\text{el}}/T \sim -\ln(|p - p^*|)$  quand  $T \rightarrow 0$  et  $C_{\text{el}}/T \sim B \ln(T_0/T)$  lorsque le dopage s'approche de  $p^*$ , avec des valeurs bien plus élevées au voisinage de  $p^*$  que dans le liquide de Fermi à forts dopages et à faibles dopages à l'intérieur de la phase pseudogap.

Nous avons vu jusqu'à présent que l'une des principales manifestations du pseudogap était une diminution de la densité d'états due à la disparition d'une partie de la SF en dessous de  $T^*$ . Dans ce paradigme, la valeur de  $C_{\text{el}}/T$ , proportionnelle à la densité d'états, est supposée être plus élevée pour  $p > p^*$  en l'absence de pseudogap que lorsqu'il est ouvert en dessous de  $p^*$ . Bien que cette perte de densité d'états associée à l'ouverture du pseudogap puisse être en partie responsable de la diminution de  $C_{\text{el}}/T$  en dessous de  $p^*$ , nos observations suggèrent que  $C_{\text{el}}/T$  ne se contente pas de diminuer à l'entrée de la phase pseudogap, mais qu'elle diminue de part et d'autre  $p^*$ . Ceci peut être interprété de plusieurs manières, dont nous allons discuter dans cette section.

#### Singularité de van Hove

Tout d'abord, nous savons que la SF de Nd-LSCO et Eu-LSCO passe d'une poche de trous vers une poche d'électrons à un point de van Hove situé à un dopage  $p_{\text{vHs}} \approx 0.24$  [37, 38] légèrement supérieur à  $p^*$  [65]. À l'approche de ce dopage, on s'attend à observer le comportement de  $C_{\text{el}}/T$  en dopage et en température que nous avons expliqué dans la section 2.2.2, à savoir une divergence logarithmique avec la température et avec l'écart en dopage au point de van Hove. Ainsi, il serait possible que les signatures que nous observons au voisinage de  $p^*$  soient dues au changement brusque de la structure de bandes à proximité du dopage  $p_{\text{vHs}}$  et non pas un effet du pseudogap. Cependant, cela ne peut pas être le cas pour deux raisons.



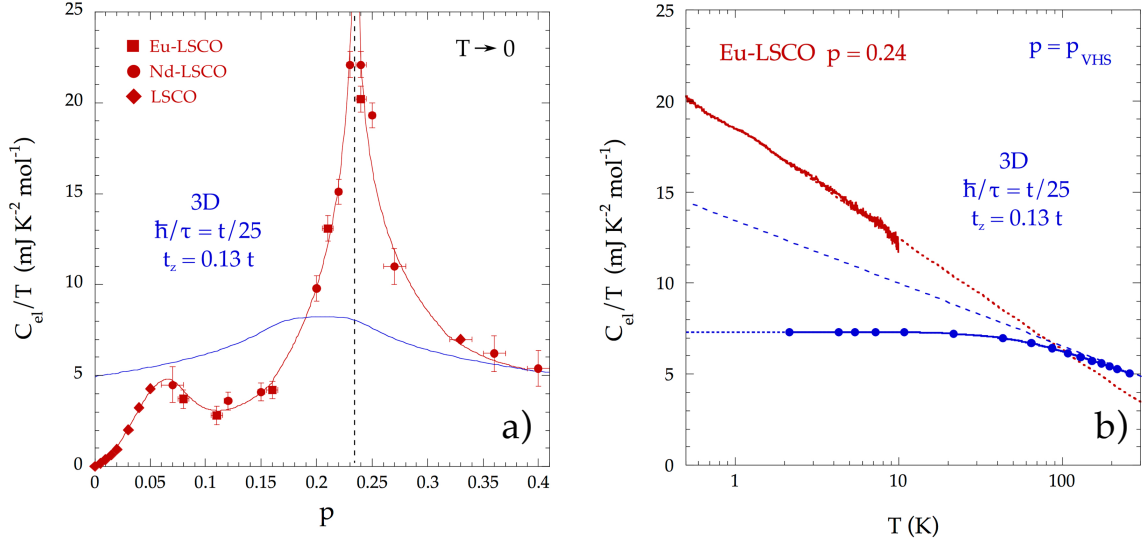


FIGURE 4.7 Dépendance de la chaleur spécifique électronique en fonction **a)** du dopage, et **b)** de la température. Les données expérimentales à 0.5 K de tous nos échantillons et de Eu-LSCO  $p = 0.24$  sont représentées par les symboles et la ligne rouges. Les symboles et les lignes bleues sont les simulations de la vHs réalisées par S. Verret, qui prennent en compte la dispersion 3D avec  $t_z = 0.13t$  et le temps de vie des quasi-particules  $\hbar/\tau = t/25$ . Ces simulations montrent un aplatissement de la vHs en fonction du dopage, et une suppression de la dépendance de  $C_{el}/T \sim \ln(T_0/T)$  qui devient constante en dessous d'environ 60 K, par rapport au cas 2D avec  $\hbar/\tau = 0$  représenté par la ligne en pointillés bleue sur le panneau **b)**.

Nous avons expliqué dans la section 2.2.2 que les effets respectifs de la dispersion selon l'axe  $z$  et du temps de vie fini des quasi-particules sont de transformer la divergence de la vHs en un plateau et de l'étaler en fonction du dopage. Ces deux paramètres peuvent être déterminés à partir de la résistivité résiduelle à basse température et de l'anisotropie de la résistivité  $\rho_c/\rho_{ab}$  [63], qui donnent  $\hbar/\tau \approx t/25$  et  $\tau_z \approx 0.13t$ . Les simulations de la contribution de  $C_{el}/T$  due à la vHs avec ces paramètres  $\tau_z$  et  $\hbar/\tau$  ont été réalisées par Simon Verret de l'Université de Sherbrooke et ses dépendances en température et dopages sont présentées en Fig. 4.7.

On observe que la vHs ne peut pas être à l'origine du pic de  $C_{el}/T$  que nous observons à  $p^*$  à 0.5 K lorsque l'on prend en compte le caractère tridimensionnel de la dispersion électronique et le temps de vie des quasi-particules : sa contribution se retrouve réduite à un maximum étalé de  $p = 0.16 - 0.24$  dont l'amplitude est près de trois fois plus faible que la valeur mesurée à  $p = 0.24$ . De plus, les échelles d'énergies associées  $\hbar/\tau$  et  $\tau_z$ , en prenant en compte  $t \approx 0.19$  eV [38], donnent lieu à des températures de coupures de la vHs de l'ordre de 90 K et 290 K. Ainsi, la vHs de Eu-LSCO et Nd-LSCO ne permet pas non plus d'expliquer la dépendance de la chaleur spécifique électronique en  $\ln(T)$  en dessous de 10 K. Ces conclusions sont identiques à celles avancées dans la référence [38], qui fait une analyse similaire de l'évolution de la densité d'états basée sur des mesures d'ARPES, et qui conclut que la vHs ne peut pas être responsable du comportement de la chaleur spécifique

électronique que nous observons.

### Point critique quantique à $p^*$ ?

Cette dépendance anormale de la chaleur spécifique électronique en fonction du dopage et de la température est également caractéristique d'un PCQ, comme nous avons pu le voir avec les équations (2.33) dans la section 2.2.5. Les comportements observés en transport (la résistivité linéaire en température) et en chaleur spécifique dans Nd-LSCO et Eu-LSCO rappellent fortement ceux observés au PCQ associé à la fin de l'ordre AF des composés  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  et  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ .

L'observation de ces signatures à  $p^*$  pourrait signifier que le pseudogap se termine à un PCQ. Contrairement aux systèmes précédents, où le paramètre d'ordre magnétique est clairement établi, la nature du pseudogap demeure inconnue et bien qu'il existe un ordre AF dans le diagramme de phase des cuprates, celui-ci se termine bien avant  $p^*$ . Comme il n'existe pas de preuve de la présence de magnétisme au sein de la phase pseudogap, la question de la nature du paramètre d'ordre de cette phase et de la classe d'universalité de cette transition reste ouverte.

En effet, il est difficile de déterminer avec certitude la fonction exacte qui caractérise la variation de  $C_{el}/T$  avec le dopage, car la quantité de dopages accessibles rend la densité de points faible et l'évolution en dopage de la chaleur spécifique non liée à cette éventuelle criticalité est inconnue. De plus, même si l'accord avec  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$  est très bon, la gamme de température sur laquelle nous parvenons à extraire  $C_{el}/T$  ne permet pas d'écarter les autres lois de puissance décrites dans la référence [111]. Nos données sont décrites au mieux par la classe d'universalité  $z = d$  en deux ou trois dimensions (classe des fluctuations AF en 2D et fluctuations ferromagnétiques (FM) en 3D), mais ne permettent pas de rejeter les autres classes comme  $z = 2$  et  $d = 3$  (classe des fluctuations AF en 3D) et  $z = 3$   $d = 2$  (classe des fluctuations FM en 2D), comme le montrent les comparaisons de la thèse de Bastien Michon [5].

Cette hypothèse de PCQ est renforcée par la présence de la zone de métal étrange au-dessus du dôme supraconducteur où la résistivité est linéaire en température, ainsi que par le changement marqué de la densité de porteurs à  $p^*$  [32], qui suggère une modification radicale de la SF à ce dopage.

Notons que la présence d'un PCQ n'est pas l'unique scénario permettant d'expliquer nos résultats, puisque l'on s'attend également à observer un comportement similaire en  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$  [122] associé à un maximum de  $C_{el}/T$  à  $p^*$  [123] dans le scénario de l'isolant de Mott dopé.

### Universalité

Comme nous l'avons vu dans la revue de littérature, les seules indications thermodynamiques de la transition à  $p^*$  proviennent de l'augmentation de l'amplitude du saut de chaleur spécifique à  $T_c$  dans YBCO [68] autour de  $p^* = 0.19$  et du large maximum de la

chaleur spécifique électronique dans Zn-LSCO à  $p = 0.19$ , que nous avons vus dans la Fig. 1.10. Ces résultats ne permettent pas de déterminer la dépendance en température de  $C_{el}/T$ , car le saut de chaleur spécifique à  $T_c$  est au mieux une méthode indirecte de détermination de  $C_{el}/T$  et que la présence d'impuretés de zinc dans Zn-LSCO empêche de déterminer avec certitude  $C_{el}/T$  aux plus basses températures (nous verrons pourquoi dans la prochaine section). Ainsi, il n'existe pas d'autres mesures directes de  $C_{el}/T$  dans l'état normal d'autres cuprates au voisinage de  $p^*$ . Nos données de chaleur spécifique dans l'état normal de Nd-LSCO et Eu-LSCO sont donc les premières signatures thermodynamiques de la transition à  $p^*$ .

Il est capital de vérifier que ce comportement est observé dans d'autres cuprates, afin d'assurer qu'il s'agit bien d'un phénomène universel, dû uniquement à la physique du pseudogap et non à une particularité des systèmes étudiés. Après Nd-LSCO et Eu-LSCO, mon projet de doctorat a été d'étendre cette étude à d'autres composés afin de vérifier l'universalité du comportement de  $C_{el}/T$  à  $p^*$ . Je me suis intéressé aux composés LSCO, Bi2201 et Tl2201, dans lesquels nous avons observé des signatures similaires et dont nous allons discuter dans les sections suivantes.

## 4.2 Dans le composé LSCO

### 4.2.1 État de l'art de LSCO

Pour commencer, nous allons discuter du composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , qui est le système cousin de Nd-LSCO et Eu-LSCO et le cuprate de référence pour la détermination du dopage. Ce composé possède un diagramme de phase similaire à celui de Nd-LSCO et Eu-LSCO, que nous avons représenté avec celui de ces deux composés dans la Fig. 4.1 de la partie précédente. Outre la position de  $p^*$ , la principale différence de LSCO concerne la robustesse de la supraconductivité. La température critique maximale de LSCO est de 38 K, ce qui est près du double de la température critique maximale de Nd-LSCO et Eu-LSCO et va de pair avec des champs critiques plus élevés, qui dépassent les 18 T utilisés jusqu'à présent. Pour atteindre l'état normal dans certains échantillons de LSCO à basse température, il est nécessaire d'utiliser des champs magnétiques supérieurs à 18 T, ce qui nécessite de réaliser les mesures dans des laboratoires de champs intenses. La grande majorité des résultats présentés dans cette partie a été obtenue au LNCMI Grenoble.

#### Pseudogap et surface de Fermi

La ligne  $T^*(p)$  de LSCO est très similaire à celles de Nd-LSCO et Eu-LSCO [117] comme le montre la Fig. 4.1. Cependant, comme nous allons le voir, elle se termine à un dopage  $p^*$  plus faible que dans ces deux composés.

La SF de LSCO a été étudiée en ARPES [124], ce qui a permis de mettre en évidence une perte de poids spectral dans la région antinodale  $(\pi, 0)$  caractéristique du pseudogap pour les échantillons dont le dopage est inférieur à  $p = 0.15$ , alors qu'aucun signe de pseudogap n'est observé au-dessus de  $p = 0.22$ . Ces études ont également mis en évidence que la SF de LSCO subit un changement de topologie tout comme celles de Nd-LSCO et Eu-LSCO, puisqu'elle passe d'une poche de trous centrée en  $(\pi, \pi)$  pour  $p < 0.17$  [125] à une poche d'électrons centrée en  $\Gamma$  pour  $p > 0.22$  [124], situant le point de van Hove de LSCO à  $0.17 < p_{\text{vHs}} < 0.22$ . Comme nous avons vu que le dopage critique du pseudogap  $p^*$  est limité par le dopage  $p_{\text{vHs}} > p^*$  [65], cela implique que, du point de vue de l'ARPES, la phase pseudogap devrait prendre fin entre  $0.17 < p^* < 0.22$ .

Cette estimation de la position de  $p^*$  est en accord avec les mesures de transport en champs intenses qui montrent que la résistivité de LSCO, que nous avons illustrée en Fig. 1.8 b), est linéaire jusqu'aux plus basses températures pour  $p = 0.22$  alors qu'elle dévie de la linéarité en dessous d'environ 100 K à  $p = 0.17$ , signe de l'ouverture du pseudogap à  $T^*$  [62].

Toutes ces mesures suggèrent donc que  $p^* = 0.195 \pm 0.025$ , ce qui correspond à la valeur  $p = 0.18$  qui est généralement citée dans la littérature comme valeur de  $p^*$ , et qui est basée sur la valeur de dopage pour laquelle le coefficient de la résistivité linéaire est maximum et au-dessus duquel la zone de métal étrange, visible dans la Fig. 1.8 a), est observée [58].

### Mesures de chaleur spécifique

Contrairement à Nd-LSCO et Eu-LSCO, de nombreuses mesures de chaleur spécifique ont été réalisées dans LSCO. Comme les champs critiques supérieurs de LSCO nécessitent l'application de forts champs magnétiques qui dépassent les 18 T, les principales études de chaleur spécifique se sont concentrées sur les dopages très faibles [119]  $p < 0.05$  et très forts [30, 120]  $p > 0.26$  où la supraconductivité est absente.

En se rapprochant du dopage optimal, les champs critiques  $H_{c2}$  sont tels que l'accès à l'état normal nécessite l'application de forts champs magnétiques uniquement disponibles dans les laboratoires de champs intenses. Ces mesures sont difficiles à mettre en œuvre, c'est pourquoi il n'existe à ce jour aucune étude de l'état normal d'échantillons de LSCO supraconducteurs en dessous de  $p = 0.26$ . Par conséquent, le comportement de la chaleur spécifique de l'état normal de LSCO au voisinage de  $p^*$  est inconnu. Pour pallier la difficulté d'appliquer de forts champs magnétiques, plusieurs méthodes ont été employées afin de déterminer la chaleur spécifique dans la gamme de dopage où la supraconductivité est présente.

La première consiste à mesurer la chaleur spécifique dans l'état normal au-dessus de  $T_c$  et procéder à la soustraction des contributions autres que celle des électrons (phonons, anomalies de Schottky, etc.) [126, 127]. Pour les températures critiques élevées, cette méthode est particulièrement difficile à mettre en œuvre, puisqu'elle nécessite de soustraire la quasi-totalité de la chaleur spécifique, qui est dominée par les phonons à haute température. De plus, cette méthode ne permet pas de déterminer la dépendance en température de la chaleur spécifique électronique en dessous de  $T_c$ , car celle-ci est fortement impactée par la supraconductivité.

La seconde méthode consiste à substituer une fraction des atomes de cuivre par d'autres éléments chimiques, qui vont induire un effet de destruction de paires comme détaillé dans la section 2.2.3. La présence de ces défauts affaiblit la supraconductivité et la supprime totalement pour un taux de substitution suffisant, ce qui permet d'atteindre l'état normal sans champ magnétique. Dans LSCO, la substitution de 4 % des atomes de cuivre par du zinc (Zn-LSCO) permet de détruire la supraconductivité sur toute la gamme de dopage [66]. Cependant, l'effet de cette substitution sur les propriétés électroniques de LSCO n'est pas trivial et il n'est pas évident que les propriétés de l'état normal de Zn-LSCO soient les mêmes que celles de LSCO dans l'état normal induit par le champ magnétique. Finalement, la présence d'impuretés peut causer des remontées de la chaleur spécifique à basse température [66], qui rendrait impossible l'attribution d'une éventuelle dépendance en température de la chaleur spécifique à la contribution des électrons, comme nous l'avons fait dans la partie précédente.

La Fig. 4.8 illustre les valeurs de  $C_{el}/T$  de LSCO issues de la littérature et obtenues avec les différentes méthodes de détermination, en fonction du dopage.

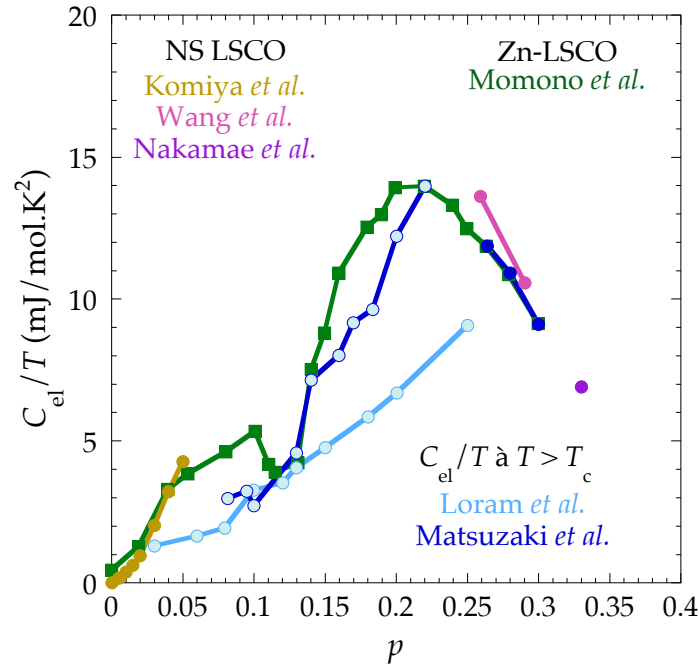


FIGURE 4.8 Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique de LSCO issue de la littérature. Les cercles pleins représentent les mesures à basse température sur des échantillons de LSCO non supraconducteurs (NS LSCO) [119, 120, 30], les cercles ouverts (bleu clair) représentent les valeurs déterminées au-dessus de  $T_c$  [126, 127] et les carrés représentent les mesures à basse température dans Zn-LSCO non supraconducteur [66].

On observe que les résultats obtenus avec ces différentes méthodes partagent certaines zones d'accord, notamment à forts et faibles dopages, mais donnent des valeurs de  $C_{el}/T$  radicalement différentes dans la zone de dopages intermédiaires, notamment pour  $p^* \approx 0.19$  où les valeurs varient du simple au double, de 6 à 13 mJ/mol K<sup>2</sup>. Même si certaines de ces études [66, 127], notamment celle sur Zn-LSCO, suggèrent la présence d'un large maximum autour de  $p^*$ , les variations importantes d'une méthode à l'autre et entre les différentes études montrent la nécessité de mesurer la chaleur spécifique dans l'état normal de LSCO. Dans cette section, nous allons rapporter nos résultats de mesure de la chaleur spécifique de LSCO en présence de champs magnétiques suffisamment élevés pour supprimer la supraconductivité, afin de déterminer la dépendance en dopage et en température de la chaleur spécifique électronique de l'état normal que nous comparerons aux données de la littérature, ainsi qu'à nos précédents résultats sur Nd-LSCO et Eu-LSCO.

#### 4.2.2 Échantillons

Au cours de ce projet, nous avons étudié sept monocristaux de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , de concentration nominale en strontium  $x = p = 0, 0.04, 0.12, 0.145, 0.22, 0.24$  et  $0.25$ , couvrant une large gamme de dopage où l'état normal peut être atteint avec les 35 T à notre disposition,

aussi proche que possible de  $p^* = 0.195 \pm 0.025$ . Les propriétés et informations relatives à ces échantillons sont regroupées dans le Tab. 4.1.

nom <sup>origine</sup>	$p = x$	$T_c$ (K)	$\mu_0 H_{c2}$ (T)	masse (mg)
LCO <sup>1</sup>	0	-	-	0.60
LSCO4 <sup>2</sup>	0.04	-	-	0.95
LSCO12 <sup>2</sup>	0.12	20	$19 \pm 2$	0.75
LSCO14 <sup>2</sup>	0.145	25	$35 - 48^*$	1.50
LSCO22 <sup>1</sup>	0.22	25	$33 - 45^*$	0.94
LSCO24 <sup>1</sup>	0.24	16	$25 \pm 2$	1.50
LSCO25 <sup>1</sup>	0.25	15	$15 \pm 2$	0.85

**TABLE 4.1** Récapitulatif des caractéristiques des échantillons de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  mesurés. Les échantillons ont été synthétisés par : <sup>1</sup> H. Takagi, S. Pyon, T. Takayama à l'Université de Tokyo; <sup>2</sup> T. Kurosawa et M. Oda à l'Université d'Hokkaido, J. Chang à l'Université de Zurich, N. Momono au Muroran Institute of Technology. \* L'état normal n'est pas atteint dans nos mesures jusqu'à 35 T, les valeurs de  $H_{c2}$  reportées sont celles de la synthèse présentée dans la référence [128].

Tous les échantillons supraconducteurs ont été mesurés en champs intenses au LNCMI Grenoble, ce qui a permis d'atteindre l'état normal, ou un champ très proche de  $H_{c2}$  lorsque celui-ci dépassait les 35 T disponibles.

#### 4.2.3 Dépendance en champ magnétique

Nous allons commencer par présenter l'évolution de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique, qui a permis de mettre en évidence une anomalie de Schottky hyperfine et de vérifier la suppression de la supraconductivité dans la majorité de nos échantillons.

##### Anomalie de Schottky hyperfine

Tout d'abord, nous allons présenter les résultats des mesures de la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique dans LSCO25, le premier échantillon que nous avons mesuré en <sup>3</sup>He jusqu'à 18 T. La chaleur spécifique de l'échantillon LSCO25, après soustraction de la contribution des phonons (déterminée dans la section suivante) est représentée en Fig. 4.9. On observe déjà une chaleur spécifique résiduelle en champ nul importante de l'ordre de 12 mJ/mol K<sup>2</sup>. Pour les trois températures étudiées : 0.55, 1.1 et 2.2 K, nous observons à bas champ ( $H < 5$  T) l'augmentation de la chaleur spécifique en  $\sqrt{H}$  caractéristique de l'état mixte d'un supraconducteur de type  $d$  (voir équation (2.23)).

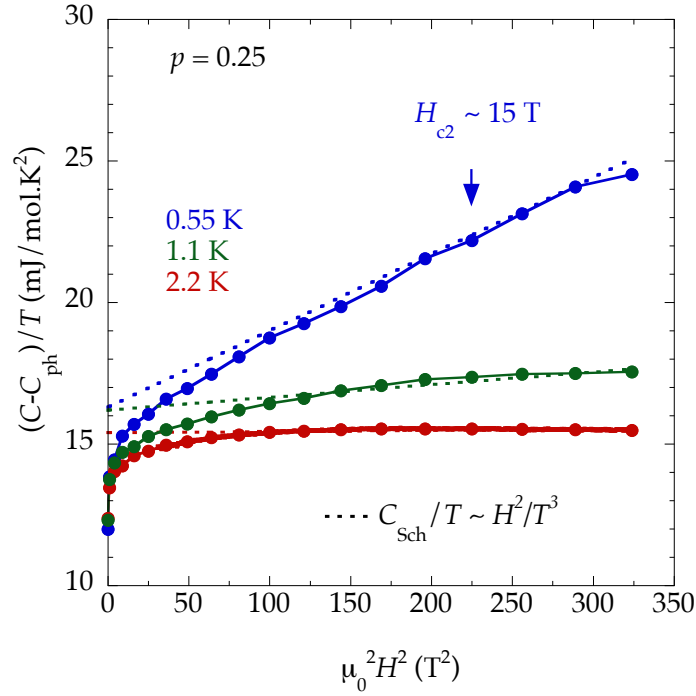


FIGURE 4.9 Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de LSCO  $p = 0.25$  après soustraction de la contribution des phonons, à 0.55 K, 1.1 K et 2.2 K (cercles pleins et traits épais) en fonction du carré du champ magnétique. Les lignes en pointillés représentent les contributions d'une anomalie de Schottky décrite par  $C_{\text{hyp}}/T = 4.5 \times 10^{-3} H^2/T^3$ , plus une constante permettant de décrire aux mieux les données à hauts champs magnétiques aux différentes températures.

À 0.55 K et 1.1 K, la chaleur spécifique ne sature pas à plus hauts champs au-delà de  $H_{c2}$  comme on l'attendrait après la destruction de la supraconductivité, au contraire, elle augmente de plus en plus rapidement. Cette augmentation forte et monotone de la chaleur spécifique à basse température est généralement l'indication de la présence d'une anomalie de Schottky hyperfine. Au-dessus de 10 T à 0.55 K, l'augmentation de la chaleur spécifique est bien décrite par  $C_{\text{hyp}}/T = AH^2/T^3$ , comme le montre la ligne en pointillés sur la Fig. 4.9. Comme attendu pour une anomalie de Schottky hyperfine, la simple variation de la température dans l'équation de  $C_{\text{hyp}}$  permet aussi d'expliquer raisonnablement la partie  $H > 10$  T des courbes à 1.1 K et 2.2 K. À 1.1 K, l'anomalie de Schottky montre une augmentation visible mais moins marquée qu'à 0.55 K tandis qu'à 2.2 K, celle-ci est quasiment négligeable.

La présence de cette anomalie de Schottky hyperfine est confirmée par la dépendance en température de la chaleur spécifique dans le même échantillon à 18 T, tracée en Fig. 4.11, qui montre une forte remontée à basse température (en dessous de 2 K) qui est également décrite par  $AH^2/T^3$ .

Le coefficient  $A$  de l'anomalie de Schottky qui permet d'expliquer les dépendances en champ magnétique vaut environ  $3 - 5 \times 10^{-3}$  mJ K/mol T<sup>2</sup>, tandis que celui extrait à partir



de la dépendance en température vaut  $5 - 6 \times 10^{-3} \text{ mJ K/mol T}^2$ , ce qui confirme l'origine commune des deux anomalies observées dans la dépendance en température et champ magnétique de la chaleur spécifique. Il est difficile de déterminer exactement la valeur de  $A$  car nous ne connaissons pas *a priori* le comportement des autres contributions à la chaleur spécifique, notamment celle de la supraconductivité pour la dépendance en champ et celle de la remontée au-dessus de 2 K (dont nous parlerons juste après) dans la dépendance en température.

Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, nous avons observé une anomalie de Schottky avec une dépendance en champ magnétique et en température similaire (voir Fig. 4.2), avec un coefficient comparable  $A = 4 - 7 \times 10^{-3} \text{ mJ K/mol T}^2$ . La présence d'une telle anomalie de Schottky hyperfine dans les trois cuprates au lanthane semble donc être une propriété intrinsèque à ces composés.

Dans le seul autre échantillon que nous avons mesuré en  $^3\text{He}$ , LSCO12, nous observons une anomalie de Schottky similaire dans sa dépendance en température en dessous de 2 K, visible dans la Fig. 4.11.

En utilisant la loi déterminée ci-dessus, nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de la contribution de l'anomalie de Schottky pour les différents champs et températures de mesures de notre étude, afin de déterminer la région sur laquelle elle est négligeable. Ces estimations sont visibles dans le Tab. 4.2.

$H$ (T)	$C_{\text{hyp}}/T$ à 0.5 K	à 1 K	à 2 K
8	2	0.2	0.03
18	10	1	0.2
32	32	4	0.5
35	39	5	0.6

**TABLE 4.2** Valeurs approchées de la contribution de  $C_{\text{hyp}}/T = 4 \times 10^{-3} H^2/T^3$  en  $\text{mJ/mol K}^2$ .

Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, les valeurs de  $C_{\text{el}}/T$  que nous avons obtenues sont de l'ordre de  $3 - 22 \text{ mJ/mol K}^2$ . En dessous de 10 K, la contribution des phonons est inférieure à  $20 \text{ mJ/mol K}^2$ , tandis que la contribution de l'anomalie de Schottky à 8 T est inférieure à  $10 \text{ mJ/mol K}^2$  au-dessus de 0.3 K. Ainsi, de 0.3 K à 10 K, la chaleur spécifique électronique constitue une part importante, voire dominante de la chaleur spécifique totale, ce qui a permis de justifier notre processus de soustraction de la chaleur spécifique des phonons et de l'anomalie de Schottky. Si l'une de ces contributions avait été beaucoup plus élevée que celle des électrons, des variations relatives de  $C_{\text{hyp}}$  et  $C_{\text{ph}}$  entre les échantillons auraient fortement affecté la valeur de  $C_{\text{el}}$  obtenue par soustraction. C'est la raison pour laquelle nous nous étions limités aux mesures à 8 T en  $^3\text{He}$ .

Comme les champs critiques supérieurs de LSCO sont plus élevés, la contribution de l'anomalie de Schottky dans l'état normal à forts champs est bien supérieure à celles

mesurées dans Nd-LSCO et Eu-LSCO. Comme le montre le Tab. 4.2,  $C_{\text{hyp}}$  serait similaire à  $C_{\text{el}}$  à 0.5 K pour un champ de 18 T, mais beaucoup plus élevée au-delà de 30 T (en utilisant les valeurs  $C_{\text{el}}$  de la littérature), valeurs typiques des champs auxquels nous avons effectué nos mesures. À 1 K, l'anomalie de Schottky serait de l'ordre de grandeur de la chaleur spécifique électronique et elle deviendrait quasiment négligeable pour les températures au-dessus de 2 K.

Par conséquent, nous avons choisi de concentrer notre étude sur la gamme de température au-dessus de 2 K pour toutes les mesures effectuées dans les bobines résistives ( $H > 18$  T), puisque l'anomalie de Schottky devient dominante pour les températures inférieures.

### Supraconductivité

Même si la contribution de l'anomalie de Schottky croît sous champ et limite la gamme de température sur laquelle nous pouvons extraire  $C_{\text{el}}$ , il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique supérieur à  $H_{c2}$  afin de supprimer la supraconductivité. Comme nous l'avons vu, l'anomalie de Schottky est quasiment négligeable au-dessus de 2 K jusqu'à 35 T lorsque la chaleur spécifique électronique est de l'ordre de plusieurs  $\text{mJ/mol K}^2$  (nous vérifierons que c'est bien le cas). Nous pouvons ainsi déterminer si la saturation de la chaleur spécifique à  $H_{c2}$  est atteinte en observant la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique à  $T \approx 2.2$  K, illustrée en Fig. 4.10 qui montre nos cinq échantillons supraconducteurs.

On observe clairement la saturation de la chaleur spécifique des échantillons LSCO24 et LSCO25 respectivement à  $25 \pm 2$  T et  $15 \pm 2$  T. La chaleur spécifique de LSCO12 semble saturer à  $19 \pm 2$  T, puis continuer d'augmenter légèrement au-delà, ce qui s'explique par la contribution de l'anomalie de Schottky. Après soustraction de cette contribution (en accord avec la dépendance en température montrée dans la Fig. 4.11), on observe que la chaleur spécifique électronique sature bien pour  $19 \pm 2$  T. Nous devrions *a priori* observer une faible augmentation similaire pour LSCO24, ce que nous ne voyons pas.

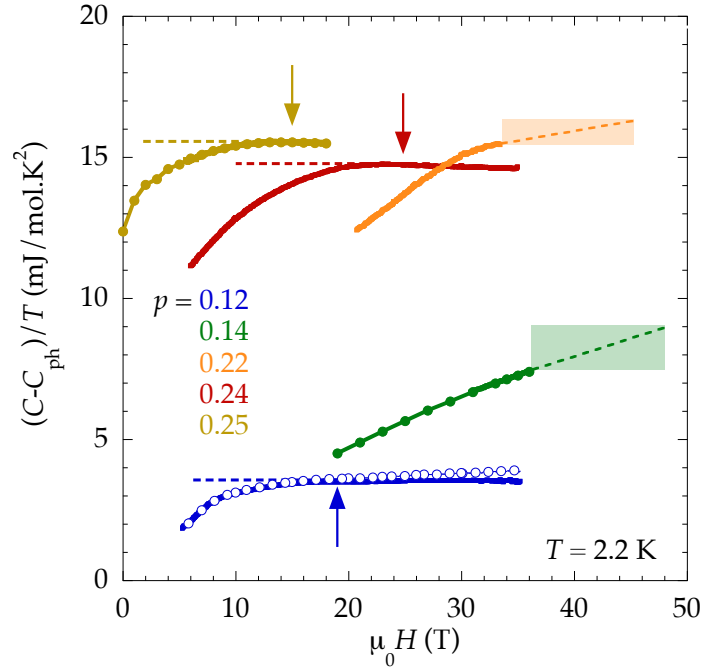


FIGURE 4.10 Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos échantillons de LSCO supraconducteurs à 2.2 K, après soustraction de la contribution des phonons et de l'anomalie de Schottky pour  $p = 0.12$  (les cercles ouverts représentent les données avant soustraction de  $C_{hyp}/T$ ). Les flèches indiquent les champs de saturation de la chaleur spécifique aux dopages respectifs et les zones de couleurs représentent les champs magnétiques pour lesquels la chaleur spécifique est supposée saturer (d'après la référence [128]), ainsi que la variation minimale et maximale de la chaleur spécifique à la saturation.

La chaleur spécifique des deux dopages les plus proches du dopage optimal,  $p = 0.145$  et  $p = 0.22$  ne montrent pas de saturation jusqu'à 35 T. Les champs de saturation pour LSCO12, LSCO24 et LSCO25 sont en accord avec les limites basses des estimations de  $H_{c2}$  obtenues par mesures de transport et compilées dans la référence [128] (bien plus faibles que celles prédites par la référence [129]). Si celles-ci sont également valables pour LSCO14 et LSCO22, on s'attend respectivement à des champs critiques de l'ordre de 35 – 48 T et 34 – 45 T, ce qui semble être en accord avec l'aplatissement de la courbe de LSCO22, qui suggère que  $H_{c2}$  est légèrement plus élevé que 35 T. Sur la Fig. 4.10, nous avons reporté les gammes de champs supposées contenir  $H_{c2}$  [128]. Si l'on extrapole linéairement la chaleur spécifique sur cette gamme de champ, on obtient une estimation à la hausse (car en réalité la relation  $C(H)$  s'aplatit lorsque l'on s'approche de la saturation) de la chaleur spécifique électronique manquante, de l'ordre de 1.5  $\text{mJ/mol.K}^2$  pour LSCO14 et 0.8  $\text{mJ/mol.K}^2$  pour LSCO22. Cela fixe une borne haute pour la chaleur spécifique dans l'état normal à ces deux dopages, ainsi que nos barres d'erreur sur leur détermination.

#### 4.2.4 Dépendance en température

La Fig. 4.11 illustre la dépendance en température de la chaleur spécifique de tous nos échantillons, ainsi que celle des échantillons de la littérature à fort dopage [120, 30]. À l'exception de LSCO14 et LSCO22 qui sont mesurés pour des champs inférieurs mais proches de leurs champs critiques (voir section précédente), toutes les mesures présentées dans la Fig. 4.11 sont effectuées dans l'état normal.

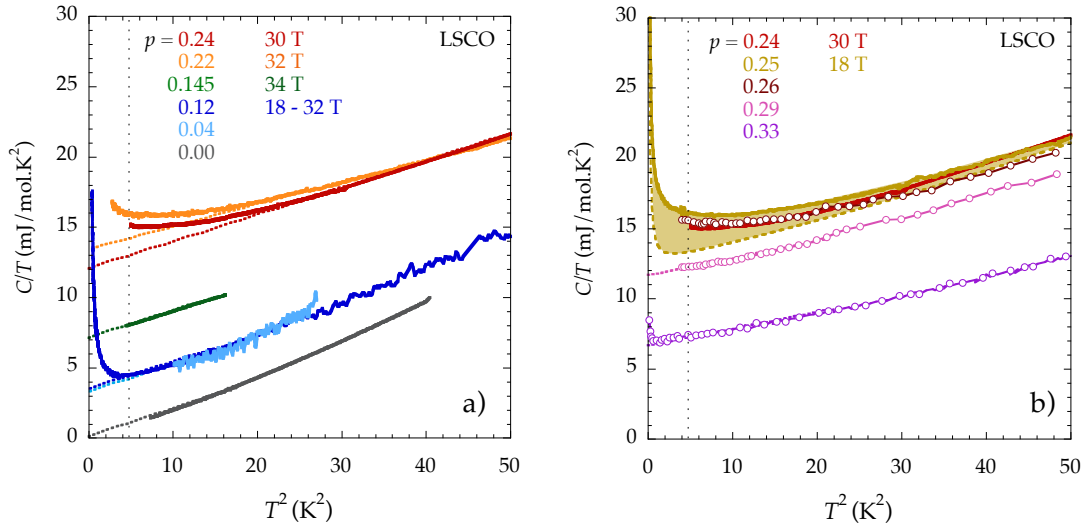


FIGURE 4.11 Dépendance en température de la chaleur spécifique  $C/T$  vs  $T^2$  de nos échantillons (traits pleins) et des hauts dopages issus des références [120, 30] à  $p = 0.26, 0.29$  et  $0.33$  (cercles ouverts). Les lignes en pointillés indiquent le prolongement du comportement métallique observé à haute température a) pour les échantillons  $p \leq 0.24$  b) pour les échantillons  $p \geq 0.24$ . La zone colorée représente la contribution additionnelle à la chaleur spécifique électronique à  $p = 0.25$  par rapport au comportement métallique avec une anomalie de Schottky (voir texte). Les lignes pointillées verticales symbolisent la température de 2.2 K au-dessus de laquelle l'anomalie de Schottky est négligeable.

Tout d'abord, nous observons la remontée de la chaleur spécifique aux plus basses températures associée à l'anomalie de Schottky pour les échantillons LSCO12 et LSCO25 que nous avons mesurés en dessous 2 K en  $^3\text{He}$ . Comme l'anomalie de Schottky domine la chaleur spécifique en dessous de 2 K, nous ne l'avons pas mesurée à plus basse température pour les autres échantillons, notamment pour ceux étudiés au-delà de 18 T.

La chaleur spécifique de LSCO12 sur toute la gamme de température est parfaitement décrite par  $C/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4 + AH^2/T^3$ . Au-dessus de 2 K, où l'anomalie de Schottky est négligeable, on peut même la représenter par un comportement métallique classique  $C/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$ . La chaleur spécifique de tous les dopages présentés dans la Fig. 4.11 avec  $p \leq 0.145$  et  $p \geq 0.29$  est parfaitement décrite au-dessus de 2 K par ce comportement métallique. La valeur de  $\gamma$  de l'échantillon LCO isolant est nulle, comme on pouvait l'attendre

et l'on remarque que la valeur de  $\gamma$  augmente globalement lorsque le dopage augmente jusqu'à  $p = 0.22$ , puis diminue au-delà de  $p = 0.26$ .

Le coefficient principal de la chaleur spécifique des phonons  $\beta$  vaut environ  $0.2 \text{ mJ/mol K}^4$  à faible dopage et diminue progressivement jusqu'à  $0.1 \text{ mJ/mol K}^4$  à  $p = 0.33$ , en accord avec les observations de la littérature [66, 119, 30] et avec le comportement des phonons dans Nd-LSCO [6]. Le coefficient secondaire de la chaleur spécifique des phonons  $\delta$  est inférieur à  $1 \times 10^{-3} \text{ mJ/mol K}^6$ .

Dans LSCO25, en plus de la franche remontée en dessous de 2 K associée à l'anomalie de Schottky, on observe au-dessus de 2 K que la chaleur spécifique ne suit pas le comportement linéaire métallique, comme l'illustre la zone quasiment plate de 2 K à 4 K. En revanche, la chaleur spécifique à ce dopage est parfaitement décrite par  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + \delta T^4 + AH^2/T^3 + B \ln(T_0/T)$  (il est important de préciser que l'ajustement des données est réalisé avec un seul paramètre indépendant de la température, qui contient à la fois  $\gamma_0$  et le terme  $B \ln(T_0)$ , que nous ne pouvons pas dissocier). La contribution logarithmique est représentée par la zone ocre sur la Fig. 4.11 b), et rappelle la dépendance de  $C_{el}/T$  de Nd-LSCO et Eu-LSCO au voisinage de  $p^*$ .

Les résultats obtenus pour les dopages  $0.22 \leq p \leq 0.26$  sont très similaires, comme le montre la Fig. 4.11. Les courbes des quatre dopages 0.22, 0.24, 0.25 et 0.26 semblent parallèles aux autres dopages à haute température, ce qui indique un comportement des phonons similaires. Cependant, elles sont systématiquement plus hautes, ce qui indique une chaleur spécifique électronique plus élevée. De plus, ces quatre courbes dévient de la linéarité en dessous de  $20 \text{ K}^2$ , en accord avec la présence d'un terme logarithmique dans la chaleur spécifique, qui indique une déviation du comportement liquide de Fermi.

Dans LSCO, le fait que nous ayons utilisé des champs intenses avec des valeurs différentes d'un échantillon à l'autre nous empêche d'utiliser le processus de soustraction d'une courbe de référence que nous avons employé dans Nd-LSCO et Eu-LSCO pour isoler la contribution des électrons. L'indication de la présence d'une chaleur spécifique électronique en  $B \ln(T_0/T)$  dans LSCO est donc restreinte à l'utilisation d'un ajustement des données, qui suggèrent fortement la présence d'une telle contribution pour  $0.22 \leq p \leq 0.26$ . Si l'on soustrait les contributions de  $C_{Sch}$  et  $C_{ph}$  issues des ajustements expliqués précédemment pour nos trois échantillons  $0.22 \leq p \leq 0.26$ , nous pouvons estimer la dépendance en température de  $C_{el}/T$ , qui est représentée en Fig 4.12. Nous remarquons que la dépendance en température de  $C_{el}/T$  de nos trois échantillons est très bien décrite par  $C_{el}/T = \gamma_0 + B \ln(T_0/T)$ , avec des valeurs de  $B$  de l'ordre de  $1.5 - 2.5 \text{ mJ/mol K}^2$ , très proches des  $2 - 3 \text{ mJ/mol K}^2$  obtenues dans Nd-LSCO et Eu-LSCO à  $p^*$ .

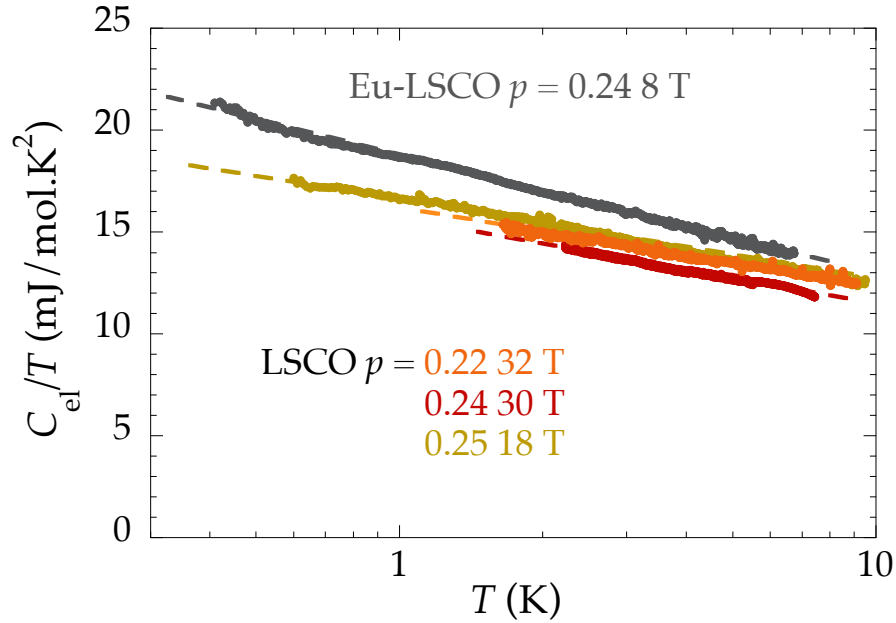


FIGURE 4.12 Dépendance en température de  $C_{el}/T$  de LSCO à  $p = 0.22, 0.24$  et  $0.25$  comparée à celle de Eu-LSCO en échelle semi-log, après soustraction des valeurs de  $C_{ph}/T = \beta T^2 + \delta T^4$  et  $C_{hyp}/T = AH^2/T^3$ , déterminées à partir de l'ajustement des données de la Fig. 4.11.

#### 4.2.5 Dépendance en dopage et discussion

Les Fig. 4.13 et 4.14 montrent l'évolution de la chaleur spécifique électronique de LSCO à 2 K, après soustraction de la contribution des phonons et de l'anomalie de Schottky. Nous les utiliserons afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature que nous avons présentés dans la Fig. 4.8, puis pour discuter de la contribution de la vHs. Nous vérifierons que cette singularité, qui doit être localisée à un dopage voisin de  $p^*$ , ne peut être à l'origine du comportement de la chaleur spécifique observé en fonction du dopage et de la température. Une fois la contribution de la vHs écartée, nous discuterons du scénario de criticalité quantique, en mettant en évidence les similarités de nos résultats sur LSCO avec ceux de notre précédente étude sur Nd-LSCO et Eu-LSCO. Enfin, nous discuterons des différences entre ces deux études.

#### Comparaison avec la littérature

La Fig. 4.13 a) compare nos résultats avec ceux de la littérature montrés en Fig. 4.8. Premièrement, nos résultats sont en très bon accord avec les mesures effectuées dans les échantillons de LSCO non supraconducteurs à bas et forts dopages [119, 120, 30]. Pour les dopages intermédiaires, nos mesures à hauts champs confirment les résultats des références [66, 127] déterminés dans Zn-LSCO et au-dessus de  $T_c$ , qui suggèrent des valeurs de l'ordre de  $\sim 15$  mJ/mol K<sup>2</sup> pour  $p = 0.20 - 0.25$ . Cependant, les valeurs déterminées par Loram *et*

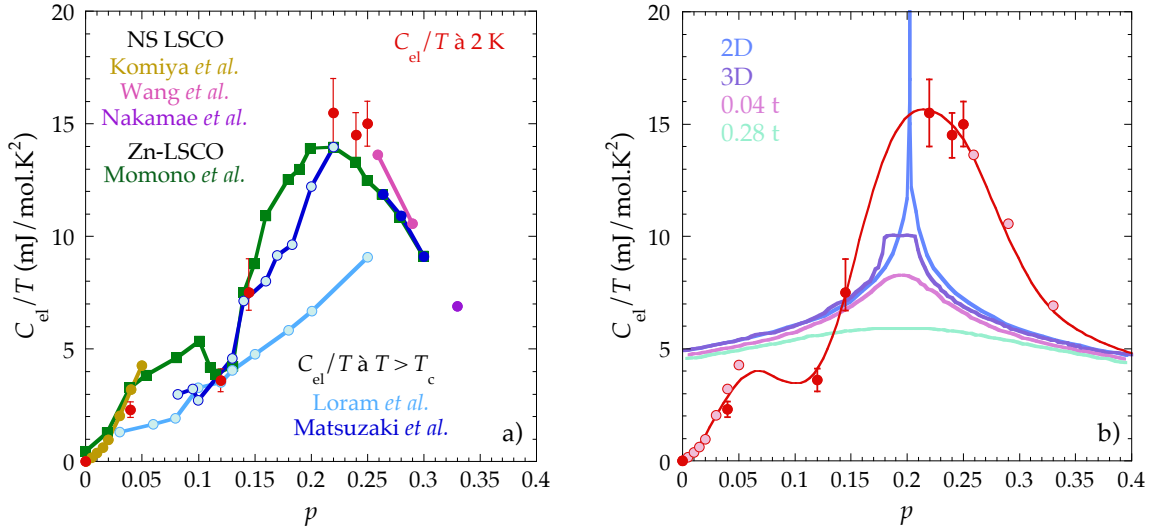


FIGURE 4.13 Comparaison de la dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  à 2 K de nos sept échantillons avec : a) les données de la littérature, telles qu'illustrées en Fig. 4.8 ; b) les mesures de LSCO non supraconducteurs [119, 120, 30], comparées aux prédictions de la singularité de van Hove obtenue avec les paramètres de bandes mesurés en ARPES, dans le cas d'une dispersion parfaitement 2D (bleu), en prenant en compte la dispersion en  $z$  (violet) et avec différents temps de vie des quasi-particules (rose et violet) [38].

*al.* [126] au-dessus de  $T_c$  sont deux fois plus faibles que celles que nous mesurons dans l'état normal à basse température. Les valeurs plus élevées que nous obtenons pour  $p = 0.22 - 0.25$  par rapport à Zn-LSCO s'expliquent très facilement par la prise en compte du terme en  $\ln(T)$  additionnel dans notre estimation de la chaleur spécifique électronique, contrairement aux autres études qui supposent  $C_{el}/T$  indépendante de la température.

### Singularité de van Hove

Le point de van Hove de LSCO est situé à un dopage  $p_{vHs} \approx 0.20$  [124, 125] très proche de  $p^*$ . On s'attend donc à observer une augmentation de la chaleur spécifique électronique au voisinage de  $p_{vHs}$ , due à la proximité au point de van Hove, comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2. La contribution à la chaleur spécifique de la singularité de van Hove dans LSCO, déterminée dans la référence [38] à partir des paramètres de bandes mesurés en ARPES, est représentée Fig. 4.13 b). Si l'on prend en compte une dispersion parfaitement 2D, la vHs entraîne un pic à  $p_{vHs} \approx 0.20$  beaucoup trop étroit pour décrire nos données.

En prenant en compte la dispersion selon l'axe  $z$ , quantifiée par  $\tau_z = 13 \text{ meV}$  [38], le pic se transforme en un plateau étendu de  $p = 0.18$  à  $p_{vHs} \approx 0.20$ , dont la valeur maximale  $\sim 10 \text{ mJ}/\text{mol.K}^2$  est bien inférieure aux valeurs que nous reportons. De plus, l'échelle de température associée à  $\tau_z$  est de l'ordre de 150 K, une température bien plus élevée que celle de nos mesures. Cela veut dire que le comportement de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T \sim \ln(T_0/T)$  ne peut pas être expliqué par la proximité au point de van Hove (la



dépendance en température est coupée en dessous de l'échelle d'énergie correspondant à  $\tau_z$ , comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2).

Nous montrons également sur la Fig. 4.13 b) l'élargissement de la contribution de la vHs dû au temps de vie fini des quasi-particules, pour les valeurs particulières déterminées par la résistivité résiduelle dans Nd-LSCO ( $\hbar/\tau = 0.04t$ ) et Zn-LSCO ( $\hbar/\tau = 0.28t$ ). Le temps de vie des quasi-particules dans LSCO est *a priori* plus long que dans Zn-LSCO, puisqu'il n'y a pas d'impuretés de zinc. Ainsi, la contribution de la singularité de van Hove dans LSCO doit se situer entre le cas de Zn-LSCO  $\hbar/\tau = 0.04t$  et le cas 3D idéal  $\hbar/\tau = 0$ . Malgré cette différence de temps de vie, nous observons un comportement très similaire de  $C_{el}/T$  avec le dopage dans Zn-LSCO et LSCO.

Nous concluons que la vHs ne permet dans aucun des cas d'expliquer le comportement en dopage de  $C_{el}/T$  dans LSCO. De plus, l'échelle de température associée à la dispersion hors des plans entraîne une dépendance en température de  $C_{el}/T$  seulement au-dessus de la centaine de kelvins, ce qui est incompatible avec l'observation d'une dépendance en température de  $C_{el}/T$  pour les températures inférieures à 10 K que nous reportons. Cela suggère donc qu'un autre mécanisme est responsable des fortes valeurs de la chaleur spécifique électronique autour de  $p = 0.22 - 0.25$  et de sa dépendance en température logarithmique.

#### Point critique quantique à $p^*$

La Fig. 4.14 a) compare les valeurs de  $C_{el}/T$  à 2 K en fonction du dopage dans LSCO à hauts champs avec celles de Nd-LSCO et Eu-LSCO à 8 T. On remarque que le comportement de  $C_{el}/T$  en fonction du dopage est très similaire entre ces deux familles : à bas dopage, sa valeur est faible et augmente avec le dopage, puis présente un minimum aux alentours de  $p = 0.12$ , où l'ordre de charge est présent. À forts dopages,  $C_{el}/T$  semble tendre vers la valeur 5 – 7 mJ/mol K<sup>2</sup> "universelle" également observée dans Tl2201 [121, 27].

Aux dopages intermédiaires, nous avons observé dans Nd-LSCO et Eu-LSCO un pic marqué à  $p^* = 0.23 \pm 0.01$ , que nous avons interprété comme une signature du PCQ de la phase pseudogap. Dans LSCO, la dépendance en dopage de  $C_{el}/T$  semble plus large, notamment si l'on suppose que les résultats de Zn-LSCO [66] sont représentatifs de ceux de l'état normal de LSCO.

En effet, si l'on compare les valeurs de  $C_{el}/T$  dans Nd-LSCO de part et d'autre de  $p^*$ , on remarque qu'à  $p = 0.20$ ,  $C_{el}/T \sim 9$  mJ/mol K<sup>2</sup> et à  $p = 0.27$ ,  $C_{el}/T \sim 11$  mJ/mol K<sup>2</sup>, alors qu'elle vaut 17 mJ/mol K<sup>2</sup> à  $p^* = 0.23 \pm 0.01$ . Autrement dit,  $C_{el}/T$  baisse très rapidement de part et d'autre de  $p^*$ . Dans LSCO, nous n'avons pas étudié d'échantillons aussi proches de  $p^*$  car les champs critiques deviennent trop élevés et nous ne sommes pas en mesure de dire si les valeurs de  $C_{el}/T$  augmentent davantage autour de  $p^* = 0.195 \pm 0.025$ , ou s'il existe un plateau autour de 0.19 – 0.26 comme ce qui est observé dans Zn-LSCO [66]. Si les valeurs de  $C_{el}/T$  chutent aussi rapidement de part et d'autre de  $p^*$  dans LSCO que dans Nd-LSCO, alors  $C_{el}/T$  devrait piquer à une valeur bien plus élevée que 17 mJ/mol K<sup>2</sup> à  $p^*$ . Si  $C_{el}/T$  ne forme pas un pic à  $p^*$  comme dans Nd-LSCO et Eu-LSCO mais un plateau



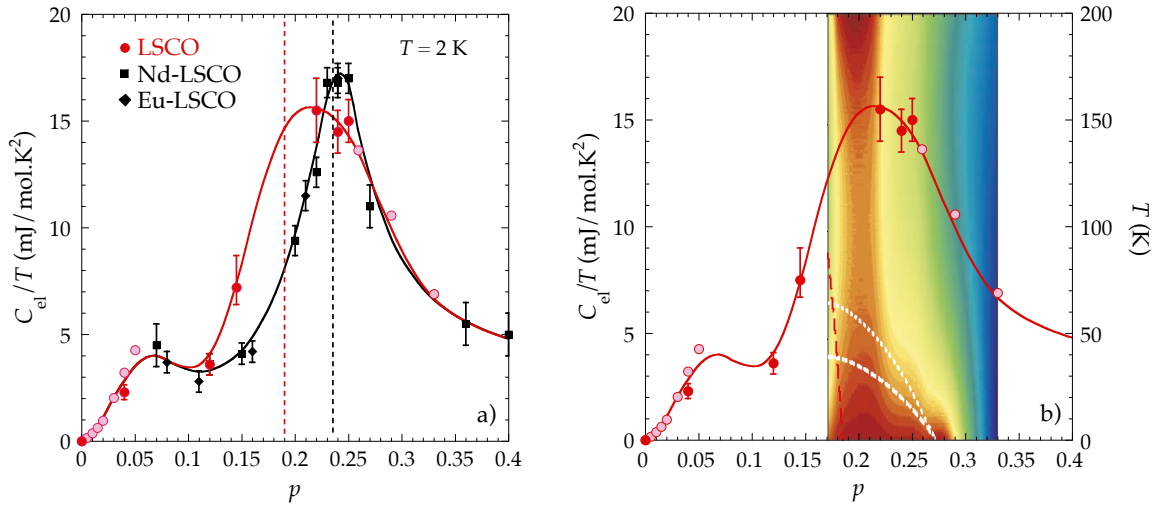


FIGURE 4.14 Comparaison de la dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  à 2 K de nos sept échantillons de LSCO avec : a) les valeurs de  $C_{el}/T$  à 2 K dans Nd-LSCO et Eu-LSCO issues de l'étude précédente [6]; b) avec les mesures de LSCO non supraconducteur [119, 120, 30] et l'évolution en température (axe de droite) et dopage du coefficient de la résistivité en fonction de la température (code couleur : rouge  $\rho \sim T$ , bleu  $\rho \sim T^2$ ) dans l'état normal [58].

comme dans Zn-LSCO, alors il est difficile d'expliquer les données du point de vue de la criticalité quantique, puisque dans la limite  $T \rightarrow 0$ , la chaleur spécifique est censée diverger au PCQ.

Si l'on compare la dépendance en température de  $C_{el}/T$  de LSCO avec celles de Nd-LSCO et Eu-LSCO (illustrées en Fig. 4.3), ce que nous faisons sur la Fig. 4.12, nous remarquons que le comportement logarithmique de  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$  est quasiment identique pour les trois dopages  $p = 0.22, 0.24$  et  $0.25$  et très similaire à celui des échantillons à  $p = 0.24$  de Nd-LSCO et Eu-LSCO, avec des valeurs de  $B$  de l'ordre de  $1.5 - 3$  mJ/mol K<sup>2</sup>. Dans l'hypothèse d'un PCQ, des valeurs de  $B$  identiques sont attendues pour une même classe d'universalité [112]. Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, le comportement logarithmique de  $C_{el}/T$  est observé uniquement sur une petite gamme de dopage à  $p^* \pm 0.02$ . Nos mesures suggèrent donc que le comportement observé à  $p^*$  dans Nd-LSCO et Eu-LSCO est présent sur une gamme étendue de dopages au-dessus de  $p^*$  dans LSCO.

Dans la théorie des PCQ, la zone où les effets de la criticalité quantique sont visibles représente un cône dans le diagramme de phase température - dopage situé au-dessus du point critique quantique, comme le montre la Fig. 2.4. Le comportement de la chaleur spécifique rappelle une particularité du transport dans LSCO présentée dans la référence [58]. Celle-ci rapporte que la résistivité linéaire, qui est une signature de la criticalité quantique en transport [111], est observée dans LSCO dans un cône au-dessus  $p^*$  comme attendu au voisinage d'un PCQ à  $p^*$ , mais également sur une gamme de dopage étendue  $p = 0.19 - 0.28$  à basse température, appelée zone de criticalité quantique "anormale", et représentée dans

la Fig. 4.14 b).

Cette région de criticalité quantique "anormale" dans LSCO s'avère être similaire à celle où se situe le large maximum de  $C_{el}/T$  dans Zn-LSCO [66], visible en Fig. 4.13, et à celle pour laquelle nous reportons des valeurs élevées de  $C_{el}/T$  pour  $p > p^*$ . Ces fortes valeurs, accompagnées par une dépendance logarithmique en température, comme l'illustre la Fig. 4.14 b), semblent être en accord avec la présence d'une zone de criticalité quantique étendue dans LSCO. L'origine de cette criticalité quantique reste indéfinie mais suggère, d'après la référence [58], qu'il pourrait exister un second paramètre de contrôle, comme le champ magnétique, et que le PCQ pourrait se situer sur ce nouvel axe du diagramme de phase.

La phase pseudogap n'est pas la seule phase présente sur cette gamme de dopage. Dans LSCO, il existe un verre AF non commensurable qui perdure à basse température jusqu'à un dopage  $p \approx 0.14$  [130], bien plus élevé que celui pour lequel de l'ordre AF disparaît. Cet état de spin est favorisé par l'application de champ magnétique [131], qui augmente sa température d'apparition et son extension en dopage jusqu'à une valeur maximale égale à  $p^*$ , d'après une récente étude de RMN et d'ultrasons [128]. Ces observations font écho à la proposition théorique de la référence [132], présentée dans la section 1.3.2, qui suggère qu'il n'y aurait pas de PCQ directement associé à la disparition de la phase pseudogap à  $p^*$ , mais un PCQ associé à la destruction d'un ordre de spin, qui coïnciderait avec  $p^*$  en l'absence de supraconductivité.

Il serait donc possible que le comportement que nous observons soit lié à la présence d'un PCQ associé à un ordre magnétique et non un effet direct pseudogap. La présence d'un PCQ dépendant du champ magnétique pourrait jouer un rôle dans l'apparition d'une large gamme de dopage avec un comportement de type critique quantique. Nos mesures suggèrent cependant que le comportement critique quantique est présent au-dessus de  $p^*$ , ce qui est difficile à associer avec la présence du verre AF si ce dernier est limité aux dopages inférieurs à  $p^*$ . Ces observations restent fondamentales, car si l'extension maximale en dopage du verre AF est limitée par  $p^*$ , cela suggère qu'il est étroitement lié à la physique du pseudogap.

#### 4.2.6 Résumé

Pour conclure, nous avons mesuré la chaleur spécifique de sept échantillons de LSCO sur une large gamme de dopage autour du dopage critique du pseudogap  $p^* = 0.195 \pm 0.025$ . L'application de forts champs magnétiques jusqu'à 35 T nous a permis de détruire la supraconductivité dans tous nos échantillons à l'exception de deux dans lesquels nous nous sommes approchés de l'état normal. Nos résultats mettent en évidence une gamme de dopage  $p = 0.22 - 0.25$  sur laquelle la chaleur spécifique électronique varie en  $\ln(T)$  comme dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, et confirment la dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique précédemment reportée pour des échantillons non supraconducteurs de Zn-LSCO. Le manque d'échantillons au voisinage de  $p^*$  où les champs critiques ne sont pas atteignables nous empêche de déterminer si la chaleur spécifique électronique présente

un pic étroit à ce dopage où si elle prend la forme d'un plateau, comme le suggèrent les mesures sur Zn-LSCO. Nos mesures montrent donc qu'un comportement critique quantique est présent dans LSCO où la phase pseudogap prend fin, mais nous ne sommes pas en mesure de déterminer si ce comportement est dû à un unique point critique quantique à  $p^*$  ou à une large zone de criticalité quantique anormale, précédemment observée en transport électrique.

## 4.3 Dans le composé Bi2201

### 4.3.1 État de l'art de Bi2201

Après avoir étudié la famille des cuprates au lanthane avec LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO, nous nous sommes intéressés au composé Bi2201, qui est également un composé monocouche et fait partie des cuprates avec les températures critiques les plus faibles, avec un maximum d'environ 35 K très proche de celui de LSCO. Les champs critiques supérieurs dans Bi2201 sont également raisonnables, il a en effet été montré qu'au dopage optimal, la supraconductivité est détruite avec l'application d'un champ magnétique inférieur à une quarantaine de teslas [133, 134].

De plus, comme nous allons le voir juste après, le pseudogap dans Bi2201 se referme pour un dopage très proche de celui pour lequel le dôme supraconducteur disparaît du côté surdopé. Ainsi, la région autour de  $p^*$  correspond à une région où la supraconductivité est faible, ce qui nous permettra d'accéder à l'état normal de tous nos échantillons avec les 35 T à notre disposition.

Contrairement à LSCO, il n'existe pas d'étude systématique de la chaleur spécifique dans l'état normal de Bi2201, et les rares mesures de chaleur spécifique en champ magnétique [135, 136, 137] ne visent pas à déterminer le comportement à basse température de la chaleur spécifique, mais à mettre en évidence sa dépendance en champ magnétique dans l'état supraconducteur. Pour compléter notre étude, il est donc important d'étudier le comportement de la chaleur spécifique électronique dans l'état normal de ce composé au voisinage du dopage pour lequel le pseudogap disparaît.

Mais avant de discuter du pseudogap, nous allons mentionner la spécificité du dopage du composé Bi2201. Contrairement aux cuprates au lanthane où le dopage est simplement réalisé par substitution du lanthane par du strontium, le composé Bi2201 peut être dopé de multiples manières, ce qui rend difficile l'estimation du dopage en trous  $p$ .

#### La problématique du dopage

Premièrement, le composé non substitué  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  n'a pas un dopage nul et se situe dans la région surdopée avec une  $T_c$  de l'ordre de 7 K [133, 138], contrairement aux cuprates au lanthane dans lesquels le composé parent non substitué a un dopage nul. Il est possible de diminuer le dopage en substituant des atomes de strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) par du bismuth ( $\text{Bi}^{3+}$ ) ou du lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ), donnant naissance aux composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  et  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ . Il existe également deux méthodes pour augmenter le dopage du système : la première consiste à substituer des atomes de bismuth par du plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) et la seconde nécessite de faire varier la concentration en oxygène  $\delta$  en procédant au recuit des échantillons sous atmosphère contrôlée. Ainsi, en combinant ces différentes méthodes de dopage, il est possible d'explorer la quasi-totalité du diagramme de phase du composé Bi2201.

Cependant, l'utilisation de différentes méthodes de dopage et la difficulté de détermination de la concentration en oxygène rendent l'estimation du dopage extrêmement délicate. Pour illustrer cette difficulté, le dopage déterminé à partir de l'analogie entre les courbes d'effet Hall de Bi2201 et celles de LSCO suggère que Bi2201 possède un dôme supraconducteur similaire en dopage à celui de LSCO avec une température critique maximale pour  $p = 0.16$  [133], tandis que les mesures d'ARPES suggèrent que la densité de porteurs au dopage optimal est deux fois plus élevée que dans LSCO [36], à  $p = 0.30$ .

Par ailleurs, les différentes méthodes de dopage ne sont pas forcément équivalentes : la référence [138] mentionne par exemple que le dopage en lanthane permet de décrire un dôme avec une température critique maximale d'environ 35 K, alors que le dopage en strontium donne lieu à une température critique maximale d'environ 10 K. Contrairement aux cuprates au lanthane, il n'y a pas de consensus sur la relation entre le dopage absolu et la température critique ou la composition chimique des échantillons. Tout au long de cette partie, nous ne classerons pas nos échantillons en fonction de leur dopage, mais en fonction de leur température critique qui, comme nous allons le voir, semble être le paramètre le plus représentatif de la proximité au dopage critique du pseudogap.

### Pseudogap et surface de Fermi

La frontière de la phase pseudogap dans Bi2201 est bien caractérisée, notamment en RMN via l'évolution du Knight *shift* en fonction de la température dans des échantillons de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  [53]. L'évolution du Knight *shift* dans Bi2201 en fonction de la température et à plusieurs dopages est illustrée en Fig. 1.7 dans le chapitre 1. Comme dans les autres cuprates, la mesure du Knight *shift* met en évidence une chute de la densité d'états en dessous d'une température  $T^*$  qui décroît systématiquement avec l'augmentation du dopage. Contrairement à Nd-LSCO, Eu-LSCO et LSCO, où  $T^*$  diminue de manière linéaire avant de s'annuler abruptement pour un dopage  $p^* = 0.19 - 0.23$  situé au sein de la phase supraconductrice (voir Fig. 4.1) ; dans Bi2201, il semble que la ligne  $T^*$  ne se termine pas de manière abrupte, mais diminue progressivement jusqu'à s'annuler à un dopage  $p^*$  proche de celui pour lequel le dôme supraconducteur disparaît du côté surdopé, pour une température critique associée de l'ordre de 7 K.

Une étude composée de mesures d'ARPES et de résistivité a été réalisée dans des échantillons de Bi2201 dopés par substitution en lanthane, strontium, plomb et en modifiant le taux d'oxygène [56], et a permis de déterminer l'évolution de  $T^*$  dans des échantillons avec des méthodes de dopage différentes. Les températures d'ouverture du pseudogap  $T^*$  observées en ARPES ainsi que celles déduites de la déviation de la résistivité à la linéarité sont représentées en fonction de la température critique des échantillons dans la Fig. 4.15 a). Cette figure, qui reporte également les résultats de l'étude de RMN, montre que les valeurs de  $T^*$  déterminées en ARPES, en résistivité [56] ainsi qu'en RMN [53] sont directement corrélées avec la température critique des échantillons, peu importe la méthode de dopage utilisée. De plus, on observe un excellent accord entre les valeurs de  $T^*$  issues des deux études, qui portent pourtant sur des échantillons dopés de manières différentes, et semble *a priori* en contradiction avec la référence [138] qui indiquait que les différentes méthodes de dopages donnaient lieu à des relations  $T_c(p)$  radicalement différentes.

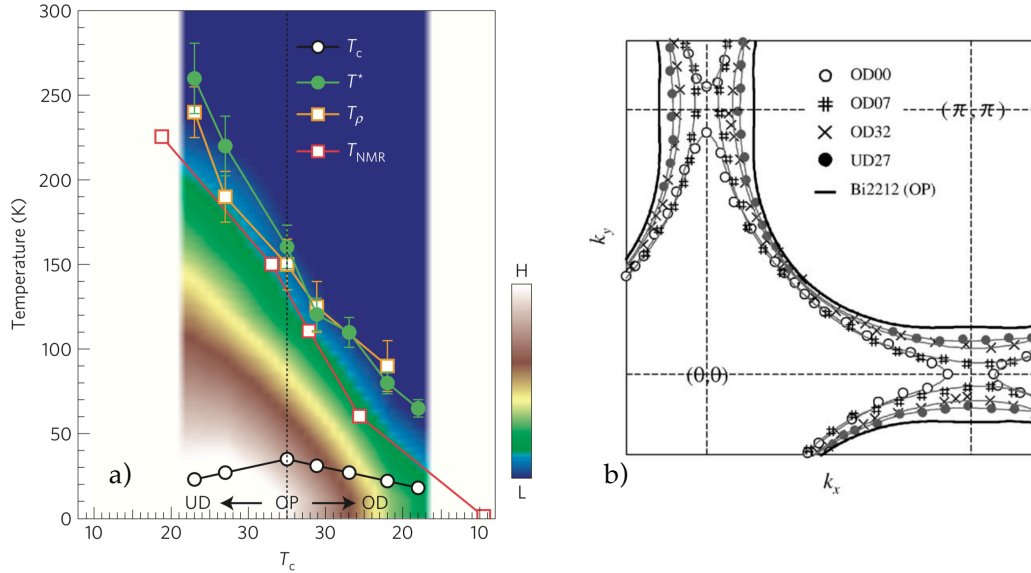


FIGURE 4.15 a) Évolution de la température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  de Bi2201 issue des mesures d'ARPES (cercles verts) [56], de résistivité (carrés oranges) [56] et de RMN (carrés rouges) [134] en fonction de la température critique  $T_c$  des échantillons. Le fond de couleur représente l'amplitude relative de la perte de poids spectral associée à l'ouverture du pseudogap. b) Évolution de la surface de Fermi de Bi2201 mesurée à 200 K en fonction de la température critique (côté surdopé), passant d'une poche de trous à une poche d'électrons entre  $T_c = 7$  K et  $T_c = 0$  K. Figures issues des références [56, 36].

La Fig. 4.15 a) suggère donc que la connaissance de la température critique est suffisante pour déterminer la température d'ouverture du pseudogap  $T^*$ , et nous indique que le pseudogap est fermé pour les échantillons dont les températures critiques sont inférieures à 10 K (du côté surdopé). Comme la détermination du dopage ne fait pas consensus, nous déterminerons la proximité au dopage de fin de la phase pseudogap grâce aux températures critiques des échantillons.

Nous pouvons également mentionner la récente étude d'effet Hall [33], qui a mis en évidence la transition de la densité de porteurs de  $n = p$  vers  $n = 1 + p$ , en utilisant la relation entre température critique et dopage usuelle (1.2). Cette transition ayant lieu sur une gamme de dopage particulièrement large correspondant à des températures critiques de 30 K à  $> 2$  K, elle ne fournit pas plus d'information sur la position exacte de la fin de la phase pseudogap.

Comme pour les composés précédents, la phase pseudogap se termine au voisinage du point de van Hove où la SF passe d'une poche de trous à une poche d'électrons. La SF de Bi2201 déterminée en ARPES [36] est illustrée en Fig. 4.15 b), où l'on remarque que le point de van Hove dans Bi2201 se situe pour des dopages correspondant à des températures critiques inférieures à 7 K.

### 4.3.2 Échantillons

Nous avons étudié cinq échantillons de  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ , dont trois sont dopés par substitution de lanthane avec  $x = 0.04, 0.08$  et  $0.20$  et deux par substitution de bismuth avec  $y = 0.05$  et  $y = 0.10$ , leurs caractéristiques sont présentées dans le Tab. 4.3. L'échantillon  $y = 0.10$  a également été recuit 48 h à  $500^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'oxygène. Tous nos échantillons sont surdopés, avec des températures critiques dans l'intervalle  $21 - 7$  K et sont par conséquent proches de l'extrémité de la phase pseudogap.

nom	$x$	$y$	$T_c$ (K)	$\mu_0 H_{c2}$ (T)	masse (mg)
Bi2201#0 <sup>1</sup>	0	0.10	7.5	$\sim 15$	0.58
Bi2201#1 <sup>1</sup>	0	0.05	11.5	15	0.42
Bi2201#2 <sup>2</sup>	0.04	0	10	$\sim 15$	1.20
Bi2201#3 <sup>2</sup>	0.08	0	13.5	18	0.37
Bi2201#4 <sup>1</sup>	0.20	0	21	25	0.39

**TABLE 4.3** Récapitulatif et caractéristiques des échantillons de  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-x-y}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  mesurés. Les échantillons ont été synthétisés par : <sup>1</sup> Shimpei Ono au Central Research Institute of Electric Power Industry à Tokyo ; <sup>2</sup> Guo-qing Zheng à l'Université d'Okayama. Bi2201#0 a été recuit sous  $\text{O}_2$ , ce qui explique sa  $T_c$  inférieure à celle de Bi2201#1 malgré un taux de bismuth plus élevé.

### 4.3.3 Dépendance en champ magnétique

La Fig. 4.16 montre la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique à différentes températures de nos échantillons Bi2201#1, Bi2201#3 et Bi2201#4. Comme pour LSCO, nous observons une augmentation rapide de la chaleur spécifique à bas champs caractéristique d'un supraconducteur de type  $d$ , ainsi que la présence d'une anomalie de Schottky hyperfine.

#### Anomalie de Schottky hyperfine

À hauts champs, nous observons la dépendance en  $H^2$  de la chaleur spécifique caractéristique de la présence d'une anomalie de Schottky hyperfine, particulièrement visible à  $0.65$  K dans Bi2201#3 sur la Fig. 4.16. L'amplitude  $A$  de cette anomalie de Schottky  $C_{\text{hyp}}/T = AH^2/T^3$  vaut environ  $1 \times 10^{-3}$  mJ K/mol T<sup>2</sup> à  $0.65$  K, ce qui est significativement plus faible que les  $3 - 6 \times 10^{-3}$  mJ K/mol T<sup>2</sup> permettant de décrire l'anomalie de Schottky observée dans LSCO.

Contrairement à LSCO où la simple variation de la température dans  $C_{\text{hyp}}/T = AH^2/T^3$  permettrait d'expliquer l'évolution de la dépendance en champ magnétique de l'anomalie aux



différentes températures, ici le passage de 0.65 K à 1.5 K donne des valeurs de  $A$  différentes, valant environ  $1 \times 10^{-3}$  mJ K/mol T<sup>2</sup> à 0.65 K et de l'ordre de  $3 \times 10^{-3}$  mJ K/mol T<sup>2</sup> à 1.5 K. Nous verrons dans la partie suivante que ce comportement anormal en champ magnétique ( $A$  ne doit pas dépendre du champ) ne provient pas de l'anomalie de Schottky, qui est bien représentée par  $0.85 \times 10^{-3}$  mJ K/mol T<sup>2</sup>, mais d'une dépendance anormale de la chaleur spécifique électronique avec le champ magnétique qui entraîne une surestimation de  $A$  (cette surestimation est moindre à basses températures où l'anomalie de Schottky domine).

Comme dans LSCO, la contribution de l'anomalie de Schottky est de moins en moins importante avec l'augmentation de la température : à 0.55 K, la variation de  $C_{\text{hyp}}/T$  entre 0 et 32 T est d'environ 5 mJ/mol K<sup>2</sup>, contre environ 0.25 mJ/mol K<sup>2</sup> à 1.5 K et devient complètement négligeable à 2.2 K.

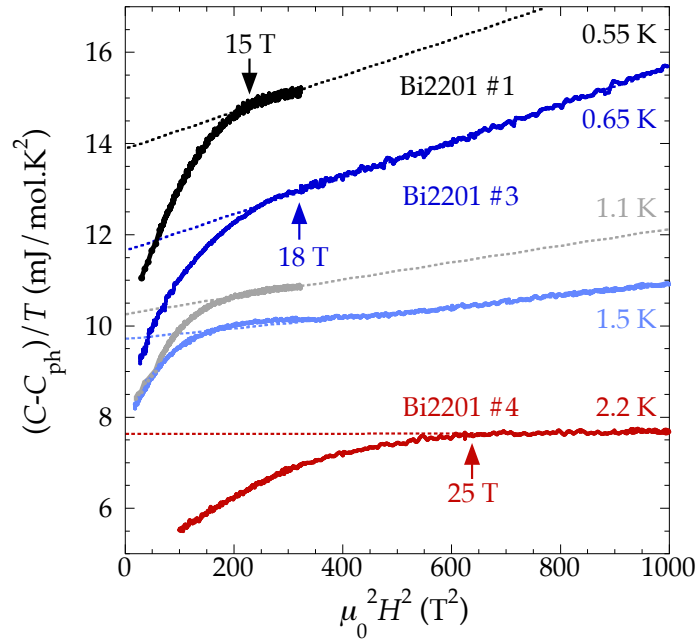


FIGURE 4.16 Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos échantillons Bi2201#1 (courbe noire à 0.55 K et grise à 1.1 K), Bi2201#3 (courbe bleu foncé à 0.65 K et bleu clair à 1.5 K) et Bi2201#4 (courbe rouge à 2.2 K), après soustraction de la contribution des phonons. Les lignes en pointillés indiquent le comportement en  $H^2$  caractéristique d'une anomalie de Schottky hyperfine. Les flèches indiquent les champs de saturation de la chaleur spécifique  $\mu_0 H_{c2}(T)$  de ces trois échantillons aux plus basses températures que nous avons mesurées.

La présence d'une anomalie de Schottky hyperfine était déjà visible en dessous de 0.5 K en champ nul dans la référence [139], comme le montre la remontée à basse température de la chaleur spécifique visible sur la Fig. 4.17 a). Une autre étude suggérait que s'il y avait une anomalie de Schottky hyperfine dans Bi2201, elle devait être très faible à 6 T [135], comme le montre la Fig. 4.17 b) sur laquelle nous remarquons que les chaleurs spécifiques mesurées à 0 T et 6 T (champ dans le plan pour limiter l'effet du champ sur la supraconductivité) sont



quasiment identiques. Ces deux résultats sont en accord avec nos observations, puisque l'anomalie de Schottky que nous observons est suffisamment faible pour être limitée au régime des très basses températures et des forts champs magnétiques. À 6 T et 0.5 K, la contribution de  $C_{\text{hyp}}/T$  serait d'environ  $0.3 \text{ mJ/mol K}^2$ , alors que les valeurs de  $C/T$  mesurées dans la référence [135] sont supérieures à  $5 \text{ mJ/mol K}^2$ , ce qui peut expliquer pourquoi l'anomalie de Schottky n'a pas été observée dans cette étude.

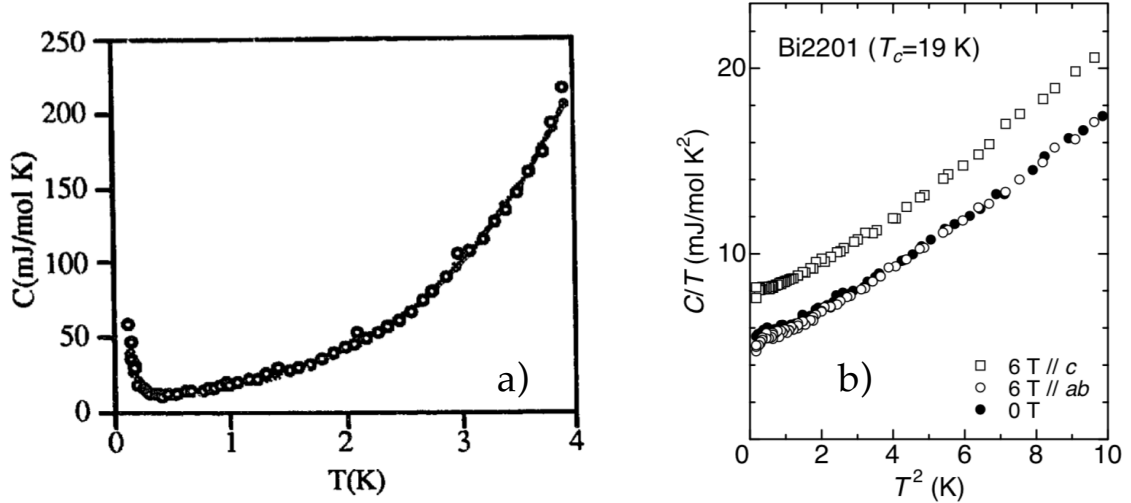


FIGURE 4.17 a) Dépendance en température de la chaleur spécifique en champ nul dans un échantillon de Bi2201 non supraconducteur, montrant une remontée en dessous de 0.5 K caractéristique d'une anomalie de Schottky [139]. b) Dépendance en température de la chaleur spécifique dans un échantillon de Bi2201 avec  $T_c = 19 \text{ K}$  à 0 T (cercles pleins) et 6 T appliqués dans le plan (cercles ouverts) et parallèle aux plans  $\text{CuO}_2$  (carrés ouverts) [135]. Figures issues des références [139, 135].

### Supraconductivité

La saturation de la chaleur spécifique électronique est clairement visible par un changement abrupt de la pente à  $H_{c2}$ , champ au-delà duquel la contribution électronique devient indépendante du champ, ne laissant plus que le comportement quadratique en champ dû à l'anomalie de Schottky. L'état normal est atteint jusqu'à nos plus basses températures (0.5 – 0.6 K) pour des champs inférieurs à 18 T dans tous nos échantillons, à l'exception de Bi2201#4 qui possède la température critique la plus élevée et pour lequel nous observons la saturation de la chaleur spécifique au-dessus de 25 T à 2.2 K (nous n'avons pas mesuré la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de cet échantillon au-dessus de 18 T pour des températures plus faibles).

Nous remarquons que les cinq courbes montrées en Fig. 4.16 se décalent vers des valeurs de plus en plus élevées lorsque la température diminue. L'extrapolation en  $H^2$  des données à hauts champs vers  $H = 0$ , représentée par les lignes en pointillés sur la Fig. 4.16, permet de déterminer approximativement la contribution de la chaleur spécifique électronique.

Cette approximation simple suggère déjà que la chaleur spécifique électronique dépend de la température, et qu'elle augmente lorsque la température diminue, ce que nous allons vérifier en étudiant sa dépendance en température à haut champ dans la section suivante.

#### 4.3.4 Dépendance en température

##### Partie haute température

Sur la Fig. 4.18, nous montrons la dépendance en température de la chaleur spécifique dans l'état normal à 15 T de notre échantillon Bi2201#1 au-delà de 10 K, afin de déterminer la contribution des phonons. Notre échantillon Bi2201#3 a également été étudié sur cette gamme de température. Dans la gamme de température de 10 K<sup>2</sup> à 50 K<sup>2</sup>, la chaleur spécifique est parfaitement décrite par le comportement métallique  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2$ , symbolisé sur la Fig. 4.18 par la ligne en pointillés, qui contient également le terme dû à l'anomalie de Schottky  $AH^2/T^3$  (complètement négligeable au-dessus de 10 K<sup>2</sup>). Le coefficient de chaleur spécifique des phonons vaut  $\beta = 2.1 \pm 0.3$  mJ/mol K<sup>4</sup> et varie légèrement d'un échantillon à l'autre et en fonction de la gamme de température utilisée pour ajuster les données. Cette valeur est confirmée par les mesures à hautes températures sur Bi2201#3 et les résultats de la littérature qui montrent également des valeurs de  $\beta$  de l'ordre de 1.9 mJ/mol K<sup>4</sup> [139, 136].

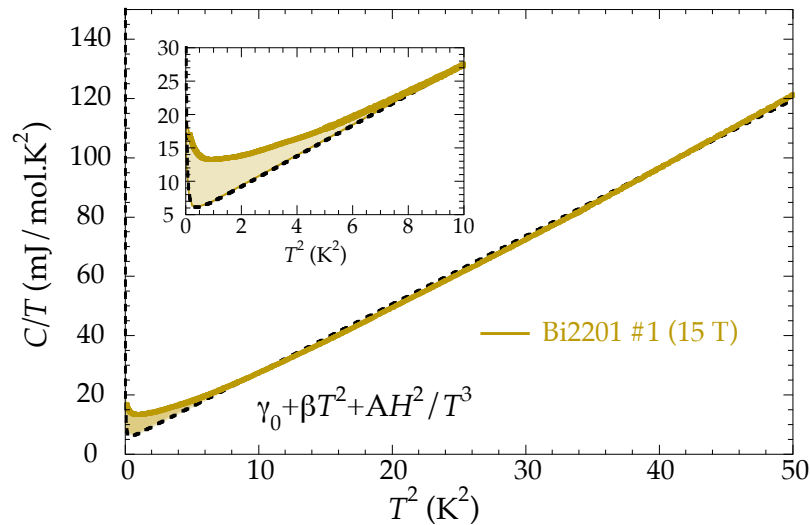


FIGURE 4.18 Dépendance en température de la chaleur spécifique de notre échantillon Bi2201#1 dans l'état normal à 15 T, tracée en  $C/T$  en fonction de  $T^2$ . La ligne en pointillés représente le comportement attendu avec le comportement métallique  $\gamma_0 + \beta T^2$  au-dessus de 10 K<sup>2</sup> ainsi que la contribution de l'anomalie de Schottky hyperfine. L'encart montre les données en dessous de 10 K<sup>2</sup>, où l'on observe une déviation marquée par rapport au comportement métallique.

Cette valeur de  $\beta$  est environ dix fois plus élevée que celles mesurées dans LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO et peut s'expliquer par la présence des atomes de bismuth qui sont deux fois plus lourds que ceux de lanthane et de strontium, pouvant expliquer une température

de Debye plus faible. Cette forte contribution de la chaleur spécifique des phonons est un désavantage notable du système Bi2201, car elle limite la gamme de température sur laquelle la chaleur spécifique des électrons est dominante ou comparable à celle des phonons. À 3 K,  $C_{ph}/T$  représente environ 18 mJ/mol K<sup>2</sup> dans Bi2201, contre environ 1 – 2 mJ/mol K<sup>2</sup> dans les cuprates au lanthane, alors que  $C_{el}/T$  est de l'ordre de la dizaine de mJ/mol K<sup>2</sup>. Comme la chaleur spécifique électronique sera négligeable par rapport à la contribution des phonons à plus haute température, nous avons limité l'étude des autres échantillons aux températures inférieures à 3 K.

#### Partie basse température : présence d'un terme en $B \ln(T_0/T)$

Toujours dans Bi2201#1, nous observons que la chaleur spécifique dévie du comportement métallique en dessous de 10 K<sup>2</sup>, comme le montre l'encart de la Fig. 4.18, de manière similaire à ce que nous avons observé dans LSCO avec la Fig. 4.11. L'anomalie de Schottky présente en dessous de 0.5 K<sup>2</sup> à 15 T ne permet pas d'expliquer ce phénomène, comme l'indique la zone ocre sur la Fig. 4.18 qui représente l'écart entre nos données et le comportement métallique présenté précédemment en plus de la contribution de l'anomalie de Schottky. Dans LSCO, la remontée de la chaleur spécifique due à l'anomalie de Schottky était visible en dessous de 2 K à 35 T et 1 K à 18 T, comme le montre la Fig. 4.11. Ici, la plus faible valeur de  $A$  et les champs plus faibles utilisés donnent lieu à une anomalie de Schottky qui ne devrait s'observer qu'en dessous de 0.7 K (0.5 K<sup>2</sup>), ce qui permet d'étudier le comportement de  $C_{el}/T$  jusqu'à des températures plus basses.

Les données en dessous de 10 K<sup>2</sup> sont parfaitement décrites par  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + AH^2/T^3 + B \ln(T/T_0)$ , avec des valeurs de  $B$  d'environ de 2 – 4 mJ/mol K<sup>2</sup>, comparables à celles observées dans LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO au voisinage de  $p^*$  (comme pour LSCO, il n'est pas possible de dissocier les deux termes constants  $\gamma_0$  et  $B \ln(T_0)$ , qui correspondent à un seul paramètre d'ajustement). La présence d'une déviation de la chaleur spécifique au comportement métallique était déjà suggérée dans la référence [135] par l'aplatissement de la courbe à basse température, visible en Fig. 4.17 b).

Les résultats des quatre autres échantillons que nous avons mesurés en dessous de 3 K en champs intenses sont représentés en Fig. 4.19. On remarque que les cinq échantillons ont des dépendances en température très similaires, parfaitement décrits par  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + AH^2/T^3 + B \ln(T_0/T)$ . Globalement, la courbe de Bi2201#2 est légèrement supérieure à celles de Bi2201#0, Bi2201#1 et Bi2201#3 qui sont quasiment identiques (superposées sur la Fig. 4.19), et celle de Bi2201#4, qui est l'échantillon avec la température critique la plus élevée et la plus éloignée des autres échantillons, est légèrement plus faible que les autres.

#### Effet du champ sur la dépendance en température

Comme les champs critiques supérieurs de Bi2201 sont relativement faciles à atteindre et que l'anomalie de Schottky est plus faible que celle de LSCO, nous avons étudié l'effet du champ magnétique dans l'état normal de nos échantillons Bi2201#2 et Bi2201#3. Les Fig. 4.20 a) et Fig. 4.20 b) montrent l'évolution de la dépendance en température de la

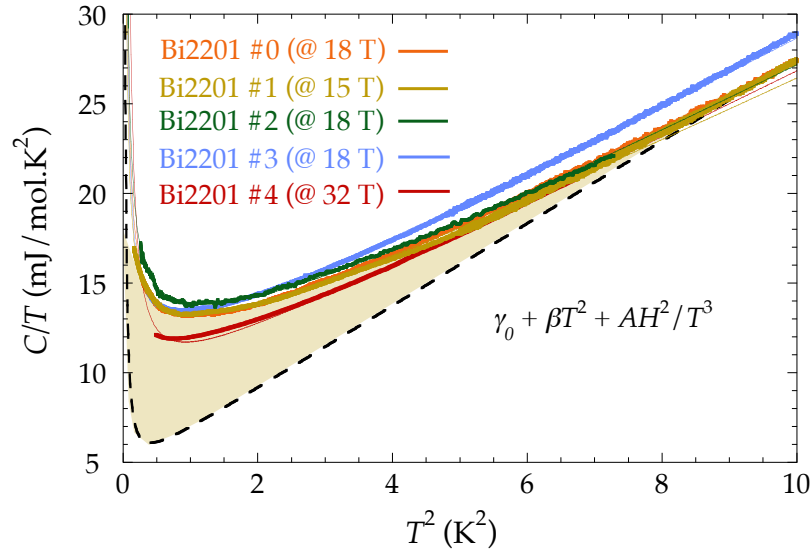


FIGURE 4.19 Dépendance en température de la chaleur spécifique de nos cinq échantillons aux champs indiqués, tracée en  $C/T$  en fonction de  $T^2$ . La ligne en pointillés noire est identique à celle de la Fig. 4.18. Les lignes fines de couleurs indiquent les ajustements des données  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + AH^2/T^3 + B \ln(T/T_0)$ , dont la contribution en  $B \ln(T_0/T)$  de Bi2201#1 est mise en évidence par la zone colorée.

chaleur spécifique dans l'état normal des échantillons Bi2201#2 et Bi2201#3 pour différentes valeurs de champs magnétiques.

Notre échantillon Bi2201#2 a été mesuré en champs pulsés jusqu'à 39 T par notre collaborateur Yoshimitsu Kohama de l'Université de Tokyo avec une technique d'impulsion de chaleur décrite dans la référence [140]. Les mesures en champs pulsés, visibles en Fig. 4.20 a), donnent des valeurs un peu plus élevées que les nôtres, de même pour la contribution des phonons. Néanmoins, ces résultats confirment le comportement non métallique de la chaleur spécifique à basse température que nous avons observé en champ continu. Le bruit plus élevé de la technique par impulsion de chaleur (de l'ordre de 1 – 2 mJ/mol K<sup>2</sup> contre 0.1 mJ/mol K<sup>2</sup> avec notre technique) ne permet pas de distinguer l'effet de l'anomalie de Schottky à basse température, ni de mettre en évidence de dépendance significative de la chaleur spécifique avec le champ magnétique.

En plus de la mesure à 18 T présentée en Fig. 4.19 b), nous avons mesuré la chaleur spécifique de notre échantillon Bi2201#3 à 25 T et 32 T. La comparaison entre ces trois courbes est illustrée en Fig. 4.20 b). On remarque que  $C(32 \text{ T}) > C(25 \text{ T}) > C(18 \text{ T})$  sur toute la gamme de température, avec une variation significative supérieure à 2 mJ/mol K<sup>2</sup> entre les courbes à 0.5 K<sup>2</sup>. Ces résultats semblent en contradiction avec les mesures effectuées en champs pulsés présentées précédemment en Fig. 4.20 a), mais peuvent être expliqués par le niveau de bruit plus important observé dans la mesure à champs pulsés. Comme la contribution de  $C_{\text{hyp}} \sim H^2/T^2$  croît avec le champ, on s'attend à ce que l'inégalité précédente soit vérifiée à toutes les températures. Cependant, on s'attendrait à ce que les courbes se

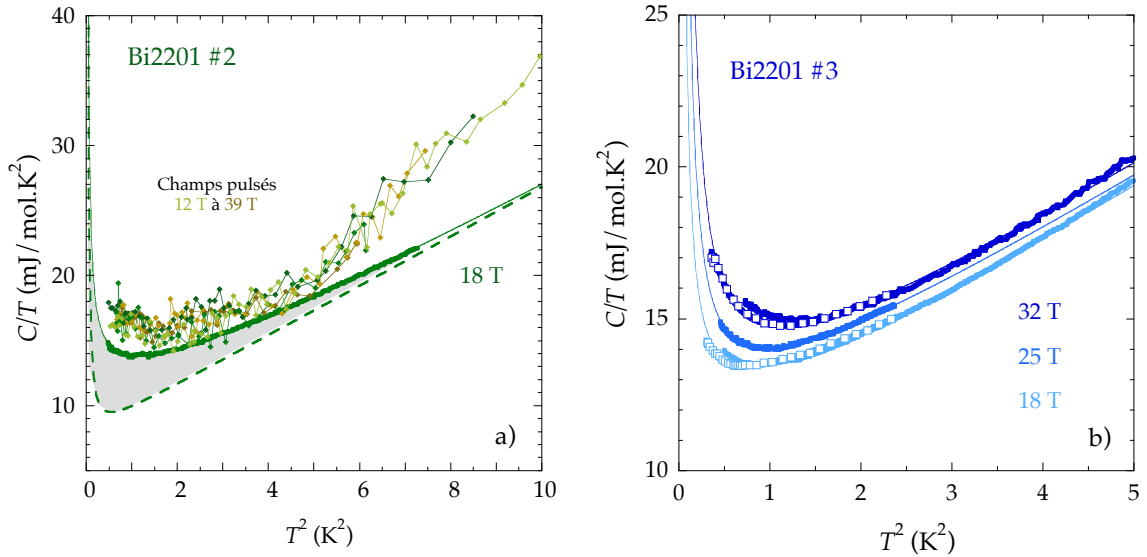


FIGURE 4.20 **a)** Dépendance en température de la chaleur spécifique de notre échantillon Bi2201#2 à différents champs issue de nos mesures dans l'état normal en champ continu à 18 T (courbe verte), ainsi que des mesures de notre collaborateur Yoshimitsu Kohama à 12 T, 17 T, 25 T, 30 T et 39 T (dégradé de couleurs), tracée en  $C/T$  en fonction de  $T^2$ . La ligne en pointillés représente le comportement attendu avec le comportement métallique  $\gamma_0 + \beta T^2$  au-dessus de 10 K² plus la contribution de l'anomalie de Schottky hyperfine. **b)** Dépendance en température de la chaleur spécifique de notre échantillon Bi2201#3 à 18 T, 25 T et 32 T, tracée en  $C/T$  en fonction de  $T^2$  (les symboles indiquent un autre jeu de données mesuré indépendamment). Les lignes fines sur les deux panneaux représentent les ajustements des données avec  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + AH^2/T^3 + B \ln(T/T_0)$ .

rejoignent pour des températures suffisamment élevées, puisque  $C_{\text{hyp}}$  diminue rapidement avec la température. On observe cependant que l'écart se conserve jusqu'à au moins 5 K², où  $C_{\text{hyp}}$  est pourtant négligeable.

Pour déterminer la contribution responsable de cet écart, nous avons soustrait les valeurs de la courbe à 18 T aux courbes à 32 T et 25 T, et nous avons tracé  $\Delta C/T = (C(H) - C(18 \text{ T}))/T$  en fonction de la température dans la Fig. 4.21 a). Si uniquement la contribution de l'anomalie de Schottky est à l'origine de la différence entre ces courbes, alors  $\Delta C/T = A/T^3(H^2 - 18^2)$  devrait être proportionnelle à  $T^{-3}$ .

On remarque sur la Fig. 4.21 a) que  $\Delta C/T$  à 32 T et 25 T sont bien représentées en dessous de 1 K par  $A/T^3(H^2 - 18^2)$ , avec  $A = 0.85 \pm 0.05 \times 10^{-3} \text{ mJ K/mol T}^2$ , ce qui confirme la présence de l'anomalie de Schottky hyperfine ainsi que l'amplitude déterminée avec la dépendance en champ à 0.65 K dans la Fig. 4.16. À plus haute température, au-dessus de 1 K, la chaleur spécifique perd sa dépendance en température et s'aplatit. Ainsi, nos données sont bien décrites par  $\Delta C/T = A/T^3(H^2 - 18^2) + K(H)$ , où  $K(H)$  vaut 0.27 mJ/mol K² à 25 T et 0.54 mJ/mol K² à 32 T.

La présence de ce terme  $K(H)$ , qui augmente avec le champ magnétique, permet d'expli-

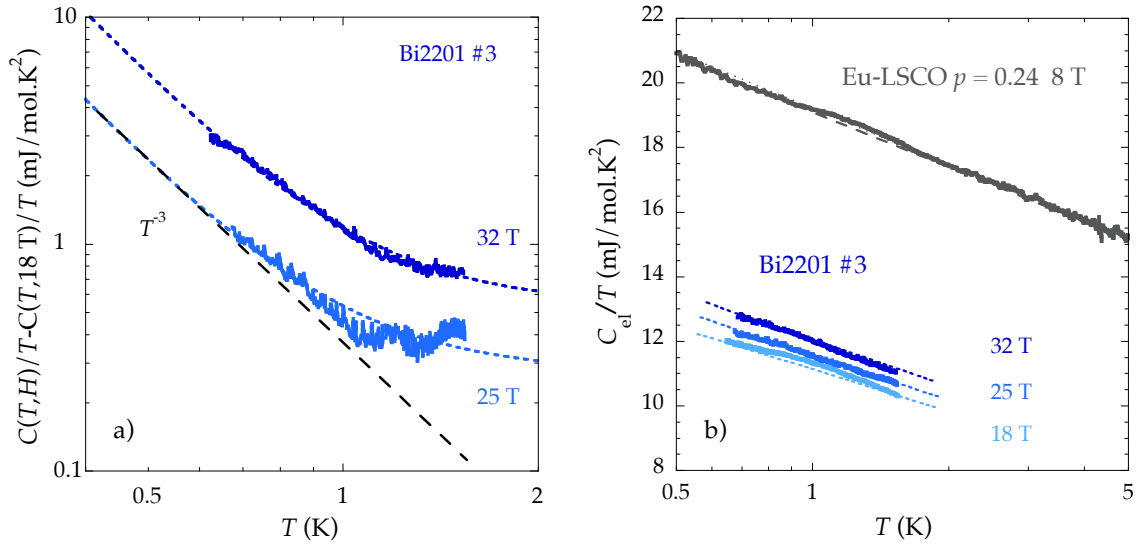


FIGURE 4.21 **a)** Dépendance en température de la chaleur spécifique de notre échantillon Bi2201#3 à 25 T et 32 T après soustraction de la courbe à 18 T. Les courbes en pointillés bleus indiquent les ajustements des données  $A/T^3(H^2 - 18^2) + K(H)$  et la courbe en pointillés noirs indiquent le comportement en  $T^{-3}$  attendu pour une anomalie de Schottky hyperfine. **b)** Dépendance en température de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  de Bi2201#3 à 18 T, 25 T et 32 T en échelle semi-log, après soustraction de la contribution des phonons et de l'anomalie de Schottky. La courbe de Eu-LSCO à  $p = 0.24$  est montrée à titre de comparaison.

quer pourquoi nous observons une contribution d'anomalie de Schottky avec des coefficients  $A$  différents à 0.65 K et 1.5 K dans la Fig. 4.16. À 0.65 K, la valeur de  $C_{hyp}/T$  est bien supérieure à  $K(H)$  et le coefficient mesuré de  $A \approx 1 \times 10^{-3} \text{ mJ K/mol T}^2$  est très proche de celui que nous venons de déterminer par soustraction. À 1.5 K, la présence de  $K(H)$  augmente considérablement la dépendance en champ de la chaleur spécifique et entraîne la surestimation de la contribution de l'anomalie de Schottky.

Nos mesures suggèrent donc qu'en plus de faire varier la contribution de l'anomalie de Schottky, le champ magnétique entraîne l'augmentation de  $C/T$  d'une valeur  $K(H)$ , qui semble *a priori* indépendante de la température (nous n'avons pas accès à  $\Delta C/T$  sur une gamme de température suffisamment grande pour déterminer son éventuelle dépendance en température). Dans l'hypothèse où la chaleur spécifique électronique contient un terme logarithmique, les seules contributions constantes de  $C/T$  proviennent de  $C_{el}/T = \gamma_0 + B \ln(T_0/T)$ . Le terme  $K(H)$  pourrait donc être causé par une dépendance en champ magnétique de  $C_{el}/T$  dans l'état normal.

Sur la Fig. 4.21 b), nous montrons l'évolution en température de  $C_{el}/T$  de l'échantillon Bi2201#3 à 18 T, 25 T et 32 T, après soustraction de la contribution des phonons et de l'anomalie de Schottky. Le décalage entre les trois courbes suggère que le champ magnétique ne modifie pas significativement la valeur du coefficient du logarithme  $B$ , qui vaut  $2.0 \pm 0.2 \text{ mJ/mol K}^2$ , des valeurs très similaires à celle observée dans Eu-LSCO à  $p = 0.24$ , où  $B = 2.5 \text{ mJ/mol K}^2$ ,

ce qui est illustré par les courbes quasiment parallèles en échelle semi-log sur la Fig. 4.21 b).

Il serait donc possible que ce soit la modification des valeurs de  $\gamma_0$  ou de  $T_0$  qui soit responsable du décalage des courbes avec la variation du champ magnétique. Le terme  $\gamma_0$  provient de la structure de bandes et ne dépend *a priori* pas du champ magnétique. Dans l'hypothèse d'un PCQ, la température  $T_0$  représente la température au-delà de laquelle la criticalité quantique n'a plus d'effet visible sur la chaleur spécifique. L'origine de la valeur de  $T_0$  n'est vraiment pas triviale, tout comme son éventuelle dépendance en champ magnétique. Par conséquent, l'origine de cette dépendance en champ reste à définir.

#### 4.3.5 Dépendance en dopage et discussion

Sur la Fig. 4.22, nous avons reporté la chaleur spécifique électronique de nos échantillons en fonction de leurs températures critiques. Pour déterminer  $C_{el}/T$ , nous avons pris les valeurs de  $C/T$  de la Fig. 4.19 auxquelles nous avons soustrait la contribution des phonons  $C_{ph}/T = \beta T^2$ , avec  $\beta = 2 \text{ mJ/mol K}^4$ , et celle de l'anomalie de Schottky  $C_{hyp}/T = AH^2/T^3$ , avec  $A = 0.85 \times 10^{-3} \text{ mJ K/mol T}^2$ . Hormis l'échantillon Bi2201#4 qui a une température critique significativement plus élevée que les autres, tous nos échantillons ont des températures critiques très proches de la gamme de température critique de 7 – 10 K où le pseudogap disparaît [53].

Pour les quatre échantillons les plus proches de la fin de la phase pseudogap, nous observons une forte dépendance en température de la chaleur spécifique électronique en  $B \ln(T_0/T)$ , dont les valeurs à 0.7 K et 2 K sont respectivement de l'ordre de 13 mJ/mol K<sup>2</sup> et de 8 mJ/mol K<sup>2</sup>. Dans LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO des valeurs aussi élevées ne sont observées que dans un intervalle de dopage de 0.05 autour du dopage critique  $p^*$ , au voisinage duquel  $C_{el}/T$  a également un comportement en  $B \ln(T_0/T)$  avec des valeurs de  $B$  similaires. En valeur absolue,  $C_{el}/T$  est plus faible dans Bi2201 que dans les cuprates au lanthane comme le montre la Fig. 4.21 b), ce qui peut provenir de plus faibles valeurs de  $\gamma_0$  ou de  $T_0$ .

L'échantillon Bi2201#4 possède une température critique plus élevée et serait donc plus éloigné de  $p^*$  que les autres échantillons. On remarque que sa chaleur spécifique électronique est plus faible et sa dépendance en température moins prononcée.



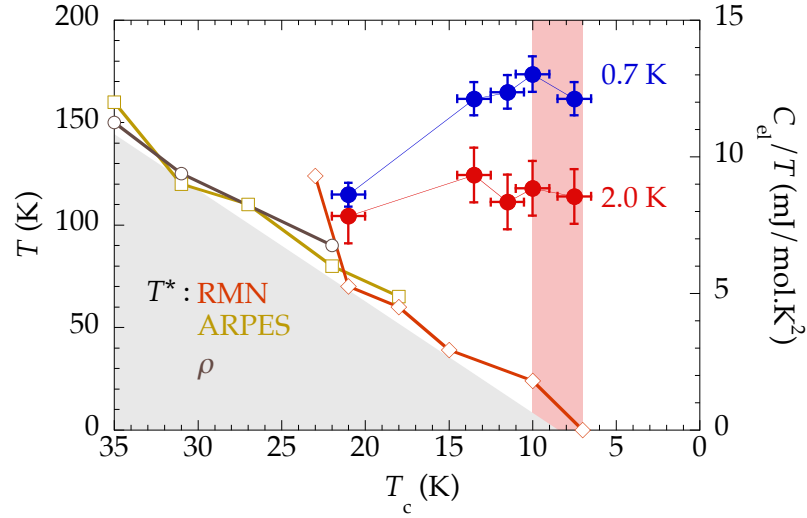


FIGURE 4.22 Évolution de la température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  (axe de gauche) déterminée en RMN [53], ARPES et résistivité [56], et de la chaleur spécifique électronique de nos cinq échantillons (axe de droite) aux températures indiquées, en fonction de leurs températures critiques  $T_c$  du côté surdopé. La zone rouge indique les températures critiques pour lesquelles le pseudogap se referme.

Bien que nous ne soyons pas à même de dire s'il existe dans Bi2201 un pic aussi prononcé de  $C_{el}/T$  que dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, il semble bien que le comportement de type critique quantique que nous avons observé à  $p^*$  dans les composés au lanthane, c'est-à-dire une augmentation de la  $C_{el}/T$  et l'apparition d'une dépendance en  $B \ln(T_0/T)$ , soit également présent dans Bi2201 où la phase pseudogap disparaît. Nous rappelons qu'il est difficile de déterminer précisément la proximité au point critique du pseudogap dans ce composé et que l'utilisation de la température critique, avec les incertitudes qui lui sont associées (largeur et critère définis pour la transition supraconductrice en aimantation par exemple) rend l'analyse de la dépendance en dopage moins évidente que dans les cuprates au lanthane.

Compte tenu de la proximité du dopage  $p^*$  avec le point de van Hove, une analyse détaillée de la contribution de la vHs, similaire à celle que nous avons fournie dans les sections précédentes, serait nécessaire afin d'invalider ce phénomène comme étant à l'origine de nos observations. Les résistivités résiduelles de Bi2201 [133] étant comparables, voire supérieures à celles de LSCO [62], l'effet du temps de vie des quasi-particules devrait étaler la vHs et limiter la dépendance de  $C_{el}/T$  aux hautes températures. D'un autre côté, Bi2201 possède un caractère bidimensionnel beaucoup plus fort que LSCO, puisque l'anisotropie de résistivité vaut  $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10^5$  [141] dans Bi2201 contre  $\sim 500$  dans LSCO [62]. On s'attend donc à un effet beaucoup plus faible de la dispersion selon  $z$  sur la vHs dans ce composé que dans les cuprates au lanthane.

Finalement, nous notons la présence d'une (faible) évolution de la chaleur spécifique avec le champ magnétique dans l'état normal, au travers d'une évolution du terme  $T_0$  de



la contribution logarithmique  $B \ln(T_0/T)$  de la chaleur spécifique électronique. À notre connaissance, un tel comportement n'a pas été observé dans d'autres systèmes. Dans le fermion lourd  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ , au voisinage de son PCQ AF, l'application d'un champ magnétique a pour effet de réduire les fluctuations magnétiques, ce qui coupe la dépendance logarithmique de la chaleur spécifique, qui retrouve un comportement de liquide de Fermi avec une valeur constante de  $C_{el}/T$  à basse température [112]. Ainsi, l'application de champ magnétique à un PCQ AF entraîne une réduction de la chaleur spécifique électronique et une disparition de sa dépendance en température. Ici, nous observons l'effet inverse, puisque la chaleur spécifique électronique augmente avec le champ. Cela suggérerait que si  $p^*$  marque un PCQ, les fluctuations associées ont des échelles d'énergie plus élevées ou qu'elles interagissent avec le champ d'une manière différente que les fluctuations AF dans  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ .

#### 4.3.6 Résumé

Pour conclure, nous avons mesuré la chaleur spécifique de cinq échantillons de Bi2201 dopés par substitution de lanthane et de bismuth et dont les températures critiques suggèrent des dopages proches de la fin de la phase pseudogap pour  $T_c \approx 7$  K. L'utilisation de champs intenses nous a permis d'atteindre l'état normal de tous nos échantillons. Comme dans LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO, nous observons la présence d'une anomalie de Schottky, dont l'amplitude est environ quatre fois plus faible que dans ces trois autres composés. L'évolution de la chaleur spécifique à basse température nous a permis de mettre en évidence une contribution électronique similaire à celle observée dans les autres composés, avec une dépendance en température logarithmique comparable et des valeurs équivalentes à celles observées dans un intervalle de dopage resserré autour de  $p^*$ . Ces résultats suggèrent que le phénomène à l'origine du pic de la chaleur spécifique électronique à  $p^*$  et de sa dépendance en  $B \ln(T_0/T)$  dans les cuprates au lanthane est probablement également présent dans un intervalle de dopage marquant la fin de la phase pseudogap dans Bi2201. Nous observons également une augmentation de la chaleur spécifique électronique avec le champ magnétique, qui ne semble pas affecter la dépendance en température en  $\ln(T)$ . Ces observations n'ont pas été faites dans les autres systèmes en présence de PCQ antiferromagnétiques, dans lesquels la destruction des fluctuations par l'application d'un champ magnétique entraîne la disparition de la dépendance en  $\ln(T)$  et une diminution de la chaleur spécifique électronique. Nos résultats suggèrent donc un mécanisme de couplage différent entre le champ magnétique et les fluctuations, ou des fluctuations magnétiques avec des échelles d'énergie plus élevées.

## 4.4 Dans le composé Tl2201

### 4.4.1 État de l'art de Tl2201

Le dernier composé que nous avons mesuré dans le cadre de notre étude sur la transition à  $p^*$  est Tl2201. Comme les quatre autres systèmes que nous avons présentés auparavant, il s'agit d'un cuprate monocouche, mais il possède deux différences notables avec ces derniers.

Premièrement, alors que nous nous sommes concentrés jusqu'à présent sur les cuprates avec les températures et les champs critiques les plus faibles afin de pouvoir atteindre l'état normal sur la plus large gamme de dopage possible, Tl2201 est l'un des cuprates monocouches avec les températures critiques les plus élevées, dont la valeur maximale est supérieure à 90 K. Dans ce composé, les champs critiques dépassent les 35 T auxquels nous avons accès sur une large gamme de dopage, ce qui autorise seulement l'étude de l'état normal aux extrémités du dôme supraconducteur où la supraconductivité est faible.

Deuxièmement, alors que la présence et la délimitation de la phase pseudogap dans le diagramme de phase des composés que nous venons de présenter étaient bien établies, les signatures du pseudogap dans Tl2201 sont rares, et l'évolution de la ligne  $T^*$  ainsi que la position exacte de  $p^*$  sont mal connues.

Comme Tl2201 est le cuprate de référence pour toutes les observations du comportement de type liquide de Fermi à fort dopage (voir section 1.3.1), il est intéressant de vérifier si les signatures que nous avons observées en chaleur spécifique dans les autres composés sont également présentes dans Tl2201.

### Dopage et supraconductivité

Contrairement au composé Bi2201 dans lequel le dopage peut être effectué de différentes manières et les composés à base de lanthane dans lesquels le dopage est effectué par substitution, le dopage du composé  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  s'effectue simplement par variation du taux d'oxygène  $\delta$ , en faisant recuire les échantillons dans des conditions différentes. Cette méthode permet de faire varier le taux dopage de l'optimal jusqu'à un état fortement surdopé non supraconducteur par variation du taux d'oxygène  $\delta$  de  $\sim 0$  à 0.1 [21]. La température critique maximale de Tl2201 est d'environ 95 K et les champs critiques supérieurs dépassent les 60 T [48], des valeurs considérablement plus élevées que celles des composés étudiés jusqu'à présent, ce qui restreint à l'extrémité du dôme supraconducteur la gamme de dopage où l'état normal est accessible avec 35 T.

Comme le taux d'oxygène n'est pas directement accessible, le dopage est généralement déterminé à partir de la température critique des échantillons. Dans Tl2201, les mesures d'OQ, dont nous avons discuté dans la section 1.3.1, ont mis en évidence que les échantillons dont les températures critiques sont de 10 K et 26 K ont pour dopages respectifs  $p = 0.30$  et  $p = 0.27$  [28]. Ainsi, comme le montre l'encart de la Fig. 4.24 b), le dôme supraconducteur de Tl2201 n'obéit pas à la loi de Tallon (1.2) établie pour le composé LSCO, dans lequel le

dôme supraconducteur disparaît pour  $p > 0.27$ . Pour tenir compte de cette différence, nous utilisons la convention de la référence [33], qui utilise une version modifiée de la loi de Tallon (1.2) qui conserve un maximum de  $T_c$  pour le dopage optimal  $p = 0.16$ , mais donne lieu à un dôme supraconducteur élargi, en accord avec le dopage déterminé par les mesures d'OQ [28]. Bien que la formule qui relie la température critique et le dopage ne soit pas vérifiée sur l'ensemble du dôme, nous allons utiliser cette convention pour déterminer les dopages de nos échantillons, ce qui nous permettra de comparer directement nos résultats avec les mesures d'effet Hall de la référence [33], dont nous allons discuter dans la section suivante.

### Pseudogap et surface de Fermi de Tl2201

**Pseudogap** Contrairement à Bi2201, LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO, où la présence d'un pseudogap est largement confirmée par les études d'ARPES et de RMN, et où la position du dopage critique de la phase pseudogap  $p^*$  est connue, la présence même d'une phase pseudogap dans Tl2201 reste ambiguë, car contrairement aux autres composés, il n'existe pas de signatures claires de l'ouverture du pseudogap en ARPES [25]. Du point de vue de la RMN, l'observation d'une chute de la densité d'états a été observée au-dessus de  $T_c = 85$  K pour un échantillon à  $p = 0.20$  [142] mais pas à plus forts dopages [143]. Par conséquent, l'évolution de  $T^*$  dans Tl2201 n'est pas connue.

Du point de vue de la résistivité, nous avons vu avec LSCO que l'évolution de la résistivité avec la température contient un terme linéaire, caractéristique d'un comportement non liquide de Fermi et dont l'amplitude présente un maximum autour du dopage  $p^*$  correspondant à la fermeture du pseudogap [58]. Dans Tl2201, la résistivité contient également un terme linéaire en température qui augmente avec la diminution du dopage, mais ne présente pas de maximum jusqu'à un dopage inférieur à  $p = 0.23$  [144], ce qui laisse penser que  $p^*$  se situe à un dopage plus faible.

Pour ce qui est de l'effet Hall, nous avons vu que l'ouverture du pseudogap à  $p^*$  est accompagnée d'une réduction de la densité de porteurs, mesurée par effet Hall dans YBCO [31] et Nd-LSCO [32], qui chute de  $n = 1 + p$  à  $n = p$  en dessous de  $p^*$ . De récentes mesures d'effet Hall à fort champ dans Tl2201 [33] ont mis en évidence un changement similaire de la densité de porteurs en dessous d'un dopage d'environ  $0.27 - 0.29$ , comme le montre la Fig. 4.23 a), qui reporte les résultats de cette étude. Cependant, les auteurs concluent que la chute de la densité de porteurs est associée à la proximité du bord du dôme supraconducteur plutôt qu'à la proximité au dopage critique de la phase pseudogap à  $p^*$ , en s'appuyant sur le fait qu'il n'existe pas d'anomalie de la chaleur spécifique à  $p = 0.28$  dans Tl2201 [121, 34].

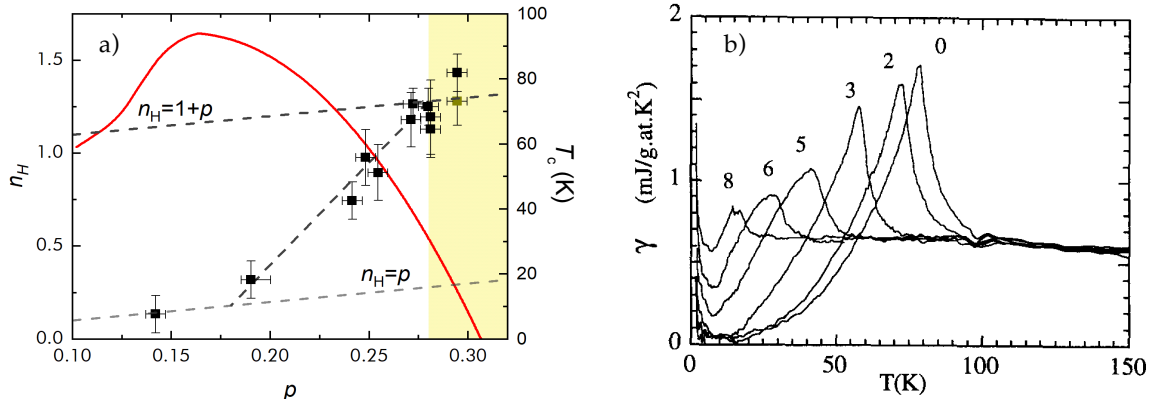


FIGURE 4.23 **a)** Dépendance en dopage de la densité de porteurs déterminée par effet Hall dans l'état normal de Tl2201 (axe de gauche). Les lignes en pointillés grises représentent les densités de porteurs  $n = p$  et  $n = 1 + p$ , les pointillés noirs sont un guide pour l'œil représentant une transition de  $n = 1 + p$  à  $n = p$ . La zone jaune représente les dopages au-delà desquels les oscillations quantiques ont été observées [27, 28]. La ligne rouge représente la relation  $T_c(p)$  de Tl2201 (axe de droite). **b)** Dépendance en température de la chaleur spécifique électronique dans différents échantillons de Tl2201 surdopés, avec des taux de dopage  $100 \times \delta$  indiqués à côté de chaque courbe. On remarque le saut de la chaleur spécifique à la transition supraconductrice, dont l'amplitude diminue avec le dopage. Figures issues des références [33] et [34].

En effet, nous avons vu dans YBCO avec la Fig. 1.10 que le dopage  $p^*$  est associé à un maximum du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice. Dans l'hypothèse BCS, l'amplitude du saut est simplement proportionnelle à la valeur de  $C_{el}/T$ , comme nous l'avons vu dans la section 2.2.3. L'augmentation de l'amplitude du saut à  $p^*$  peut refléter la présence de fortes valeurs de  $C_{el}/T$ , comme nous l'avons observé au voisinage de  $p^*$  dans les autres composés. Dans Tl2201, l'amplitude du saut décroît systématiquement avec le dopage, ce qui est clairement visible sur la Fig. 4.23 b) qui représente les données de calorimétrie à haute température de l'étude [121] sur une gamme de dopage qui s'étend jusqu'à  $p \approx 0.29$  ( $\delta \approx 0.08$  sur la Fig. 4.23 b)), et ne présente donc pas de maximum à  $p \approx 0.27 - 0.29$  où la densité de porteurs chute [33]. En réalité, l'évolution de l'amplitude du saut de chaleur spécifique dépend à la fois de la chaleur spécifique de l'état normal, mais également du taux de diffusion et du gap supraconducteur, via l'effet de brisure de paires, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.3 et avec la Fig. 2.2. Une récente étude théorique [145] a montré qu'en présence d'un taux de diffusion qui augmente avec le dopage, il est tout à fait possible que le pseudogap se termine à  $p \approx 0.27 - 0.29$  sans que l'amplitude du saut de  $C_{el}/T$  à  $T_c$  ne présente de pic à ce dopage.

Par conséquent, il se peut que la phase pseudogap de Tl2201 se termine à  $p^* \approx 0.27 - 0.29$ , où la densité de porteurs commence à chuter, même s'il n'existe pas de preuve directe de la disparition du pseudogap à ce dopage. L'absence de pic dans l'amplitude du saut de chaleur spécifique à  $T_c$  pour ce dopage n'implique pas forcément que les valeurs de  $C_{el}/T$  y sont faibles, et c'est une raison pour laquelle il est important de déterminer la chaleur spécifique

dans l'état normal de Tl2201 autour de  $p = 0.27 - 0.29$ .

**Surface de Fermi** Si les propriétés de la phase pseudogap de Tl2201 ne sont pas bien connues, la SF de ce matériau à fort dopage est la mieux renseignée de tous les cuprates, comme nous l'avons vu dans la section 1.3.1. Pour rappel, la SF de Tl2201 a été étudiée notamment en ARPES [23], ADMR [24], OQ [27, 28] et transport [29, 22] dans des échantillons avec des dopages entre  $p \approx 0.26$  [23] et  $0.30$  [27, 28]. Toutes ces mesures montrent qu'à dopage suffisamment élevé, la SF de Tl2201 consiste en une grosse poche de trous, que nous avons présentée en Fig. 1.4, comme le prédit la structure de bandes de ce composé [26].

Une autre différence fondamentale entre Tl2201 et les quatre autres composés dont nous avons discuté au cours de ce chapitre est le lien entre le dopage critique du pseudogap et celui du point de van Hove. En effet, nous avons vu que dans LSCO, Nd-LSCO, Eu-LSCO et Bi2201, le dopage critique du pseudogap  $p^*$  se situe à proximité immédiate du dopage  $p_{\text{vHs}}$  où la SF passe de type trous à électrons. Dans Tl2201,  $p_{\text{vHs}}$  se trouve à des valeurs beaucoup plus élevées, de l'ordre de  $p \sim 0.5$  [146, 33]. Ainsi, Tl2201 est le système idéal pour permettre de dissocier les signatures du pseudogap de celles de la singularité de van Hove.

### Évolution de $C_{\text{el}}/T$ : chaleur spécifique et oscillations quantiques

Étendre notre étude de la transition à  $p^*$  au composé Tl2201 est d'autant plus intéressant qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de littérature à propos de la chaleur spécifique à basse température dans l'état normal de ce composé. Comme nous allons le voir, nos connaissances de  $C_{\text{el}}/T$  sont principalement basées sur les valeurs des masses effectives déterminées avec les mesures d'OQ des références [27, 28] et sur les mesures de chaleur spécifique à haute température en champ nul de la référence [121].

**Oscillations quantiques** Tl2201 est en effet le seul cuprate dans lequel des OQ ont été observées dans le régime surdopé [27, 28]. La Fig. 4.24 a) montre les OQ mesurées en aimantation pour des échantillons de  $T_c = 10$  K ( $p = 0.30$ ) et  $T_c = 26$  K ( $p = 0.27$ ), issues de la référence [28]. La dépendance en température de l'amplitude des OQ est décrite par la formule de Lifshitz-Kosevitch [147], visible sur la Fig. 4.24 b), et permet de déterminer directement la masse effective des porteurs de charge de la poche qui donne lieu aux OQ. Les masses effectives déterminées pour  $p = 0.30$  valent  $5.8 \pm 0.3$  et  $4.9 \pm 0.3$  fois la masse électronique  $m_e$  dans les deux échantillons de la référence [28] et  $4.1 \pm 1.0$  fois  $m_e$  dans la référence [27], tandis que la masse effective de l'échantillon de dopage  $p = 0.27$  vaut  $5.0 \pm 0.3 m_e$  [28]. En utilisant l'équation (2.16), qui permet de déterminer le coefficient de Sommerfeld à partir de la masse effective (pour une bande), on obtient en faisant la moyenne des masses effectives des trois échantillons pour  $p = 0.30$  une valeur de  $\gamma = 7.2 \pm 0.8$  mJ/mol K<sup>2</sup>, proche des  $7.3 \pm 0.5$  mJ/mol K<sup>2</sup> obtenus pour  $p = 0.27$ .

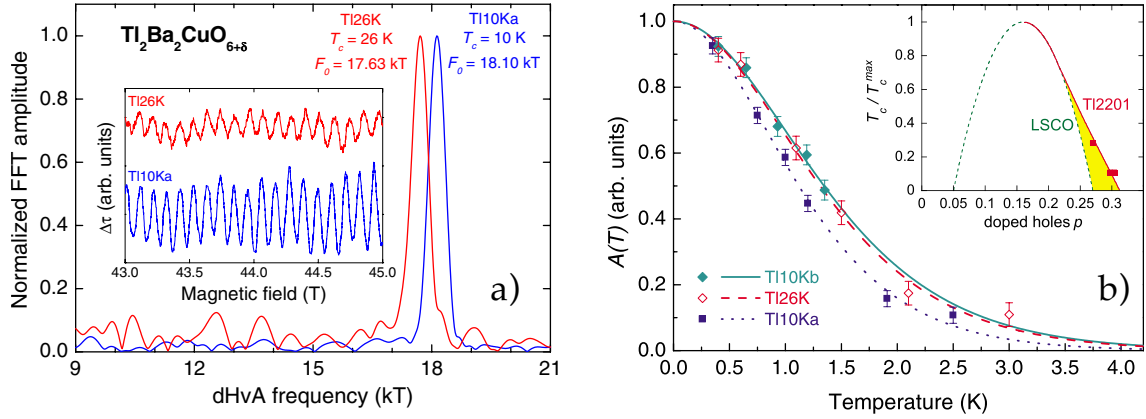


FIGURE 4.24 **a)** Transformée de Fourier des oscillations quantiques d’aimantation (visibles dans l’encart) de deux échantillons de Tl2201 avec  $T_c = 26$  K (rouge) et  $T_c = 10$  K (bleu), montrant respectivement un pic pour des fréquences de 17.63 kT et 18.10 kT. **b)** Dépendance en température de l’amplitude des oscillations quantiques des deux échantillons de Tl2201  $T_c = 10$  K et  $T_c = 26$  K. Les lignes indiquent un ajustement avec la formule de Lifshitz-Kosevitch permettant de déterminer les valeurs des masses effectives indiquées dans le texte. L’encart représente le dôme supraconducteur de LSCO en fonction du dopage décrit par la loi de Tallon (1.2) (vert) ainsi que celui de Tl2201 (rouge), basé sur les dopages issus des fréquences des d’oscillations quantiques. Figures issues de la référence [28].

**Chaleur spécifique** Concernant les mesures de chaleur spécifique, la seule étude systématique en fonction du dopage dans Tl2201 est celle dont nous avons parlé précédemment [121], réalisée en champ nul de 2 K à 300 K, sur un large panel de dopage au-delà de  $p \approx 0.21$  ( $T_c \approx 80$  K) [121] et dont les résultats sont illustrés en Fig. 4.23 b).

Cette étude est basée sur l’extraction de la dépendance en température et en dopage de  $C_{el}/T$  dans l’état normal au-dessus de  $T_c$  à partir de la chaleur spécifique totale. Cette méthode a deux inconvénients majeurs. D’une part, elle ne permet en aucun cas de déterminer le comportement de  $C_{el}/T$  à basse température. De plus, lorsque les températures critiques sont élevées comme dans le cas de Tl2201, la part que représente la contribution des électrons à la chaleur spécifique totale dans l’état normal au-dessus de  $T_c$  devient inférieure à une fraction de pour cent, lorsque la température approche la centaine de kelvins. La soustraction de la contribution des phonons devient un processus extrêmement délicat et permet davantage de fournir une estimation qu’une mesure directe de la chaleur spécifique électronique.

Après soustraction de la contribution des phonons, les auteurs de la référence [121] obtiennent une chaleur spécifique électronique indépendante de la température et du dopage au-dessus de  $T_c$ , avec une valeur de  $6.6 \pm 0.5$  mJ/mol K<sup>2</sup>, visible au-dessus de l’anomalie supraconductrice dans la Fig. 4.23 b). Il semble donc que les deux méthodes différentes (OQ et chaleur spécifique à haute température) fournissent des résultats similaires, à savoir

une valeur de  $\gamma$  de l'ordre de  $7 \text{ mJ/mol K}^2$  et qui ne varie pas, ou peu, avec le dopage et la température. Ceci semble donc écarter un comportement similaire à celui que nous avons observé dans les autres cuprates, où la chaleur spécifique électronique dépend à la fois de la température et du dopage.

Cependant, les mesures de chaleur spécifique à haute température ne permettent pas de savoir comment évolue la chaleur spécifique électronique dans l'état normal en dessous de  $T_c$ . Les observations de la référence [121] ne sont donc pas incompatibles avec une éventuelle dépendance en dopage et en température de  $C_{el}/T$  dans l'état normal à basse température. De plus, si  $C_{el}/T$  dépend de la température, comme nous l'avons observé dans les autres systèmes, il n'est pas évident que l'on puisse comparer directement  $C_{el}/T$  déterminé en chaleur spécifique avec les valeurs de  $\gamma$  déterminées à partir des OQ, qui font appel à un ajustement des données sur une certaine gamme de température.

De plus, comme la masse effective des porteurs déterminée à partir de la structure de bandes de Tl2201 varie avec le dopage [146], on s'attendrait au minimum à une variation de la chaleur spécifique électronique due à la variation de la masse de bande, qui ne semble visible ni dans les mesures de chaleur spécifique ni dans celles d'oscillations quantiques.

Pour ces raisons, il est donc important d'effectuer des mesures directes de la chaleur spécifique à basse température dans l'état normal de Tl2201.

#### 4.4.2 Échantillons

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de trois échantillons de Tl2201 surdopés dont les températures critiques déterminées en résistivité sont présentées dans le Tab. 4.4. En utilisant la relation entre température critique et taux de dopage de la référence [33], nous trouvons que nos échantillons ont des taux de dopages de  $p = 0.25, 0.28$  et  $0.29$ , très proches des dopages de  $p = 0.30$  et  $p = 0.27$  pour lesquels les OQ ont été observées et du dopage  $p = 0.27 - 0.29$  en dessous duquel la densité de porteurs chute.

$p$	$T_c$ (K)	$\mu_0 H_{c2}$ (T)	masse (mg)
0.29	20	$14 \pm 2$	0.200
0.28	33.5	$20 \pm 2$	0.075
0.25	59	$63 \pm 5$	0.070

**TABLE 4.4** Récapitulatif des échantillons de  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  mesurés. Les trois échantillons ont été préparés par B. J. Ramshaw, J. Baglo, D. A. Bonn, W. N. Hardy et R. Liang à l'Université de Colombie-Britannique. Les valeurs de  $H_{c2}$  sont issues des mesures de transport thermique de la référence [48]. Le dopage  $p$  est déterminé à partir de la loi de Tallon modifiée  $T_c = 94(1 - 46.5(p - 0.16)^2)$  [33].

Nos échantillons sont identiques à ceux mesurés en transport thermique dans la référence [48] et leurs champs critiques estimés sont inférieurs à 35 T pour nos deux échantillons les



plus dopés et de l'ordre de 60 T pour le moins dopé. Notons également que ces échantillons ont des masses plus faibles que celles des échantillons que nous avons mesurés jusqu'à présent, notamment pour les dopages  $p = 0.28$  et  $0.25$  qui sont environ dix fois plus légers que ceux mesurés habituellement. Cette faible masse implique *a priori* une capacité thermique de l'échantillon plus faible et va engendrer une barre d'erreur sur la mesure plus importante, notamment sur la détermination de la contribution des phonons.

#### 4.4.3 Dépendance en champ magnétique

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de nos trois échantillons en fonction du champ magnétique jusqu'à 35 T, en dessous de 3 K et jusqu'à 0.8 K. Ces résultats sont illustrés en Fig. 4.25. Comme nous allons le voir, cette dépendance en champ magnétique nous a permis de mettre en évidence une forte anomalie de Schottky électronique, qui masque l'effet du champ sur la supraconductivité.

##### Anomalie de Schottky

La première observation que nous pouvons faire sur la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos échantillons est la présence d'un pic marqué, situé en dessous de 5 T à notre plus basse température de 0.8 K, visible pour  $p = 0.29$  et  $p = 0.25$  sur la Fig. 4.25. Avec l'augmentation de la température, le pic s'étale et son maximum est poussé vers les champs plus élevés. Ce comportement est typique d'une anomalie de Schottky, où l'application d'un champ magnétique entraîne l'augmentation d'un gap entre deux niveaux magnétiques par effet Zeeman.



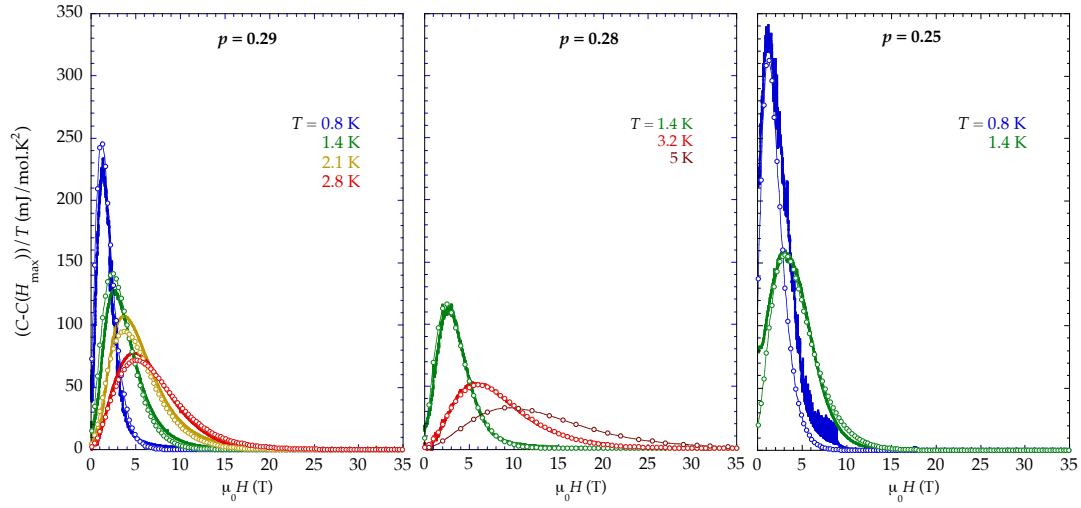


FIGURE 4.25 Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de nos trois échantillons de TI2201 après soustraction de la valeur au champ maximal ( $H_{\max} = 18$  T ou 35 T) aux températures indiquées (lignes épaisses). Les cercles ouverts représentent les valeurs de  $C_{\text{Sch}}/T$  issues d'un ajustement des données avec l'équation de l'anomalie de Schottky électronique (2.26), dont les paramètres dépendent légèrement des échantillons et sont indiqués dans le Tab. 4.5. Pour l'échantillon  $p = 0.28$ , nous indiquons également la contribution que donnerait cette même anomalie de Schottky à 5 K.

Contrairement aux composés présentés précédemment, où l'anomalie de Schottky provenait de niveaux hyperfins, le comportement caractéristique en champ magnétique de l'anomalie que nous observons ici suggère qu'elle provient de niveaux magnétiques électroniques, de manière analogue à celle que nous avons observée dans Nd-LSCO et qui était due aux moments magnétiques des ions néodyme (voir section 2.2.4). Cette anomalie est visible dans nos trois échantillons et sa contribution  $C_{\text{Sch}}/T$  peut être décrite sur notre gamme de température - champ magnétique par l'équation (2.26), dont les paramètres sont l'amplitude de l'anomalie  $A$ , son gap en champ nul  $\Delta_0$  et son gap Zeeman  $\Delta_H$  induit par le champ magnétique. Les contributions de  $C_{\text{Sch}}/T$  qui permettent de décrire au mieux la chaleur spécifique de nos trois échantillons sont représentées par les cercles ouverts sur la Fig. 4.25 et les valeurs des paramètres correspondant sont indiqués dans le Tab. 4.5.

Échantillon	$A$ (mJ/mol K)	$\Delta_0/k_B$ (K)	$\Delta_H/Hk_B$ (K/T)
Tl2201 $p = 0.29$	450	0.5	1.1
Tl2201 $p = 0.28$	380	0.5	1.2
Tl2201 $p = 0.25$	500	0.6	0.9
Hg1201 $p = 0.09$	77	2.5	1.2
Nd-LSCO	3300	1.5	3.0

**TABLE 4.5** Paramètres d’ajustement des anomalies de Schottky des échantillons de Tl2201 et comparaison avec ceux issus des anomalies de Schottky observées dans Nd-LSCO et Hg1201, dont nous discutons dans les sections 4.1.2 et 5.4.1.

L’accord entre nos données et le comportement typique d’une anomalie de Schottky est très bon, mais comme nous pouvons le voir dans le Tab. 4.5, les paramètres de l’anomalie varient légèrement d’un échantillon à l’autre. Si nous les comparons à ceux que nous avons déterminés dans Nd-LSCO dans la section 4.1, où l’anomalie de Schottky est beaucoup plus forte, et à ceux de Hg1201 que nous allons voir dans le chapitre 5.4.1, où l’anomalie de Schottky est bien plus faible, nous remarquons que les variations des paramètres d’ajustement entre les échantillons de Tl2201 restent faibles par rapport aux différences entre les différents composés.

L’amplitude de cette anomalie implique une concentration de systèmes à deux niveaux d’environ 5 – 6 % par atome de cuivre (dans Nd-LSCO elle s’élevait à 40 %, soit le taux de néodyme par atome de cuivre). Bien que nous ne sachions pas précisément quels moments magnétiques sont à l’origine de cette anomalie de Schottky, nous savons par exemple qu’environ 7 % des sites de thallium sont en réalité occupés par des atomes de cuivre dans Tl2201 [146]. Une substitution entre des atomes de configurations électroniques différentes pourrait être à l’origine de la présence de moments magnétiques non nuls, qui pourraient donner naissance à une anomalie de Schottky électronique.

Dans le tableau Tab. 4.6, nous indiquons les valeurs approchées des différentes contributions à la chaleur spécifique, en utilisant les paramètres de l’anomalie de Schottky de notre échantillon à  $p = 0.29$  et en supposons que  $C_{el}/T = 5 - 10$  mJ/mol K<sup>2</sup> et que le coefficient de chaleur spécifique des phonons vaut  $\beta = 1$  mJ/mol K<sup>4</sup>, ce que nous verrons dans la section suivante.

$T$ (K)	$C_{el}/T$	$C_{ph}/T$ (K)	$C_{Sch}/T$ (0 T)	$C_{Sch}/T$ (18 T)	$C_{Sch}/T$ (32 T)
0.8	5 – 10	0.6	50	$\sim 0$	$\sim 0$
1.5	5 – 10	2.3	8	0.1	$\sim 0$
3.0	5 – 10	9	1	8	0.1
5.0	5 – 10	25	0.2	25	4

**TABLE 4.6** Valeurs approchées de la contribution de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T = 5 - 10$  mJ/mol K<sup>2</sup>, phononique  $C_{ph}/T = \beta T^2$  avec  $\beta = 1$  mJ/mol K<sup>4</sup> et de l'anomalie de Schottky  $C_{Sch}/T$  de notre échantillon  $p = 0.29$  (avec les paramètres du Tab. 4.5) à 0 T, 18 T et 32 T, et en fonction de la température (en mJ/mol K<sup>2</sup>).

On remarque que la chaleur spécifique totale en champ nul est dominée par l'anomalie de Schottky jusqu'à 1.5 K et par les phonons au-dessus de 3 K. En appliquant un champ magnétique de 18 T, l'anomalie de Schottky est déplacée à plus haute température, mais sa valeur est encore importante au-dessus de 1.5 K. En appliquant un champ de 32 T, la contribution de l'anomalie de Schottky est négligeable en dessous de 3 K. Ainsi, en mesurant la chaleur spécifique à 32 T en dessous de 3 K, on obtient une mesure essentiellement indépendante de l'anomalie de Schottky et la contribution des phonons n'est pas trop élevée, ce qui nous permettra de déterminer la valeur de  $C_{el}/T$ , comme nous le verrons dans la section suivante.

### Supraconductivité

En plus de pousser l'anomalie de Schottky en dehors de notre gamme de température de mesure, le champ a pour but (premier) de détruire la supraconductivité afin de nous permettre d'accéder à l'état normal.

Dans les autres composés, la présence d'anomalies de Schottky hyperfines n'empêchait pas d'observer l'augmentation rapide de la chaleur spécifique avec le champ magnétique dans l'état mixte, comme nous l'avons vu avec les Fig. 4.10 et Fig. 4.16. Ici, la présence de la forte anomalie de Schottky électronique domine la chaleur spécifique totale à bas champs et empêche de déterminer l'effet de la supraconductivité. Même dans le régime où l'anomalie de Schottky est négligeable, nous n'observons pas d'augmentation significative de la chaleur spécifique avec le champ, ce qui nous permet d'écarter la présence d'une anomalie de Schottky hyperfine additionnelle, mais nous empêche d'utiliser notre critère de saturation de la chaleur spécifique pour déterminer si l'état normal est atteint.

Comme nous ne pouvons pas déterminer à partir de nos mesures si l'état normal est atteint, nous nous basons sur les résultats de la référence [48] qui reporte des valeurs de champs critiques de  $14 \pm 2$  T,  $20 \pm 2$  T et  $63 \pm 5$  T, respectivement pour nos échantillons à  $p = 0.29, 0.28$  et  $0.25$ . Ainsi, l'application d'un champ magnétique de 32 T (le champ typique auquel nous avons accès) permet à la fois d'affaiblir considérablement l'anomalie de Schottky en dessous de 3 K, mais également d'atteindre l'état normal de nos deux échantillons les

plus fortement dopés. Pour l'échantillon à  $p = 0.25$ , le champ critique déterminé dans la référence [48] est environ deux fois plus élevé que le champ maximal à notre disposition. Ainsi, la valeur de  $C_{el}/T$  que nous allons déterminer dans cet échantillon ne sera qu'une fraction de sa valeur dans l'état normal.

Pour estimer la fraction de  $C_{el}/T$  de l'état normal que nous mesurons à  $H \sim H_{c2}/2$ , nous avons compilé dans le Tab. 4.7 quelques valeurs déterminées dans d'autres cuprates dans l'état normal à  $H > H_{c2}$  ainsi qu'à  $H = H_{c2}/2$ .

Échantillon	$p$	$\mu_0 H_{c2}$ (T)	$\frac{C_{el}(H_{c2}/2)}{T}$	$\frac{C_{el}(H > H_{c2})}{T}$	$\frac{C_{el}(H_{c2}/2)}{C_{el}(H > H_{c2})}$
YBCO [148]	$p = 0.11$	23	5.1	7.1	0.72
Eu-LSCO [6]	$p = 0.21$	15	10.5	11.7	0.90
LSCO	$p = 0.24$	25	13.6	14.8	0.92
Bi2201	(La) $x = 0.20$	25	6.0	7.6	0.79

**TABLE 4.7** Comparaison des valeurs de  $C_{el}/T$  (en mJ/mol K<sup>2</sup>) obtenues à  $H_{c2}$  et  $H_{c2}/2$  dans différents cuprates.

Nous montrons dans le Tab. 4.7 les échantillons avec les températures critiques les plus élevées dans lesquels nous arrivons à atteindre l'état normal (les données de YBCO proviennent de la référence [148]). On remarque que les valeurs de  $C_{el}/T$  à  $H_{c2}/2$  représentent toujours une part importante, supérieure à la moitié de la valeur de  $C_{el}/T$  dans l'état normal. Cela s'explique par la forme concave de  $C(H)$  dans l'état supraconducteur (voir équation (2.23)) et la présence d'une chaleur spécifique résiduelle en champ nul due aux effets de paires brisées par le désordre que nous avons vus dans la section 2.2.3. Ces deux effets réunis font que la valeur de  $C_{el}/T$  à  $H_{c2}/2$  est supérieure à la moitié de la valeur à  $H_{c2}$  et s'en approche d'autant plus que les échantillons ont des taux de désordre élevés. Ainsi, la détermination de la valeur de  $C_{el}/T$  dans l'état mixte à 32 T de notre échantillon  $p = 0.25$  nous donnera une valeur supérieure à la moitié de sa valeur dans l'état normal.

#### 4.4.4 Dépendance en température

Nous allons maintenant étudier la dépendance en température de la chaleur spécifique de nos trois échantillons, en champ nul pour les comparer aux données de la littérature et à 32 T afin de déterminer la contribution des électrons.

##### En champ nul

La Fig. 4.26 illustre la dépendance en température de la chaleur spécifique en champ nul de nos trois échantillons, ainsi que les données de la littérature à plus haute température [121, 149].

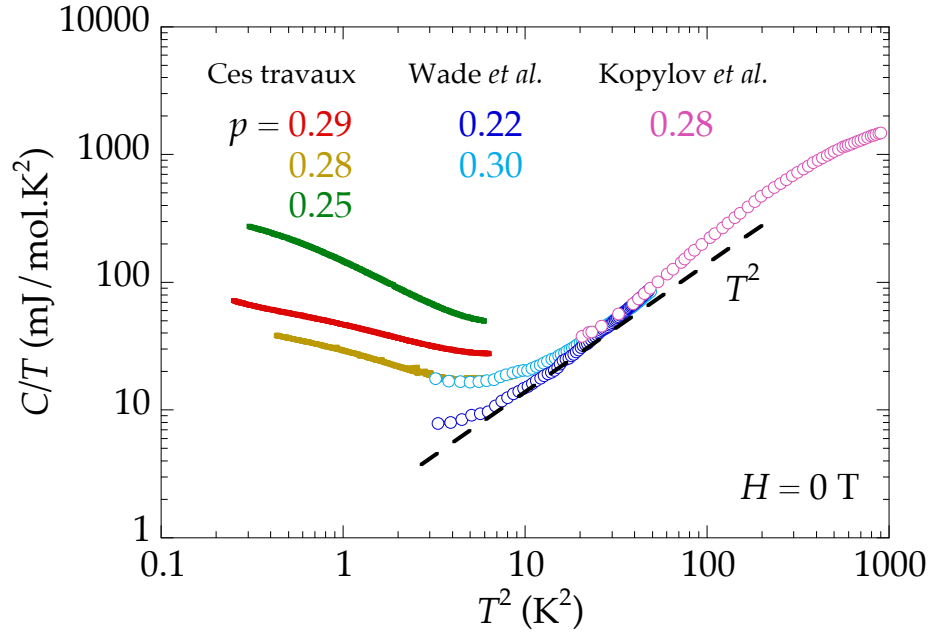


FIGURE 4.26 Évolution de la chaleur spécifique  $C/T$  de Tl2201 en champ nul avec la température  $T^2$ , tracée en échelle log-log. Les données en dessous de  $10 \text{ K}^2$  sont celles de nos trois échantillons et recouvrent pour  $p = 0.28$  les données aux températures intermédiaires de la référence [121], qui sont également en accord avec les mesures à haute température de la référence [149]. Nos mesures, ainsi que celles de la référence [121] mettent en évidence une remontée de la chaleur spécifique visible en dessous de  $20 \text{ K}^2$ , essentiellement due à la contribution de l'anomalie de Schottky dont nous avons observé la dépendance en champ magnétique (voir Fig. 4.25).

En champ nul, nous observons une variation importante de la chaleur spécifique d'un échantillon à l'autre, déjà visible sur la Fig. 4.25 et qui provient certainement de variations de la contribution de l'anomalie de Schottky entre les échantillons. Comme nous l'avons vu avec la Fig. 4.25, l'anomalie de Schottky domine la partie basse température et prend des valeurs de l'ordre de quelques dizaines (pour  $p = 0.29$  et  $0.28$ ) à une centaine de  $\text{mJ/mol K}^2$  (pour  $p = 0.25$ ) à  $1 \text{ K}$ . On remarque que nos données sont en accord avec la partie basse température des résultats de la référence [121], qui suggèrent également une augmentation à basse température comparable à celle que nous observons dans nos échantillons. Ces données sont également en accord avec les mesures à plus haute température de la référence [149]. Comme les mesures en champ nul sont composées d'un mélange complexe de la contribution de l'anomalie de Schottky, de la contribution des électrons dans l'état supraconducteur et de celle des phonons, il est difficile de les isoler. Néanmoins, on semble déjà observer que la zone dominée par la contribution des phonons en  $\beta T^2$  est restreinte à la zone comprise entre  $5 \text{ K}^2$  et  $30 \text{ K}^2$ .

### Dans l'état normal à 32 T

Discutons maintenant des données obtenues avec un champ magnétique de 32 T, représentées dans la Fig. 4.27.

Malgré les barres d'erreurs importantes générées par la petite taille de nos échantillons, nous trouvons que le coefficient de la chaleur spécifique des phonons  $\beta$  est de l'ordre de  $1 \text{ mJ/mol K}^4$ . Afin de déterminer cette contribution, les échantillons  $p = 0.28$  et  $0.29$  ont été mesurés au-dessus de  $7 \text{ K}^2$  (en point par point par souci de rapidité durant la campagne de champs intenses) tandis que nous nous sommes arrêtés à  $7 \text{ K}^2$  pour l'échantillon  $p = 0.25$ . Contrairement à Bi2201 où le terme principal de la chaleur spécifique des phonons en  $\beta T^2$  permettait de bien décrire le comportement de la chaleur spécifique en dessous de  $50 \text{ K}^2$ , il semble que les termes d'ordres supérieurs du développement de Debye induisent des corrections visibles dès  $10 \text{ K}^2$  dans Tl2201, qui semblent bien décrites par  $\delta T^4$  avec  $\delta = 1 - 2 \times 10^{-2} \text{ mJ/mol K}^6$  (plus de dix fois plus élevé que dans LSCO), ce qui confirme les observations faites en champ nul. Cependant, comme le montre le Tab. 4.6, la contribution de  $C_{\text{Sch}}/T$  varie d'environ  $0.1 \text{ mJ/mol K}^2$  pour une température de 3 K à environ  $4 \text{ mJ/mol K}^2$  pour une température de 5 K, ce qui pourrait donc entraîner une surestimation du terme  $\delta$ .

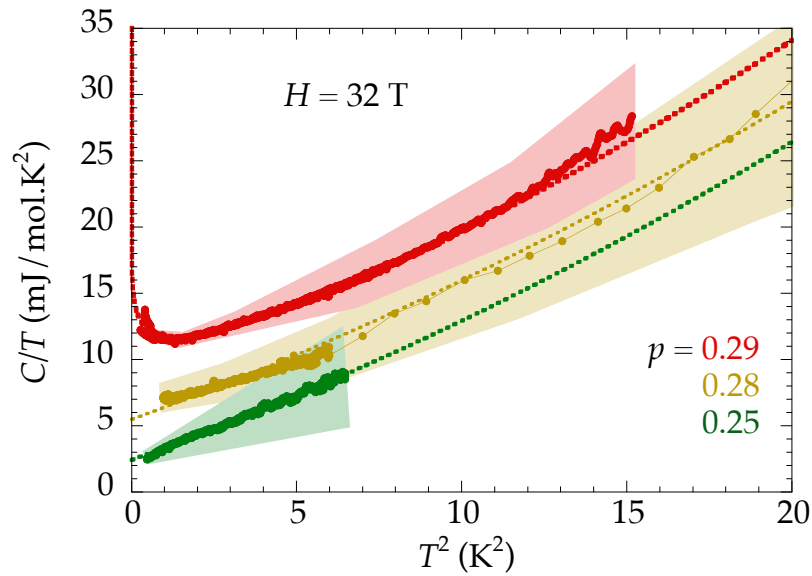


FIGURE 4.27 Évolution de la chaleur spécifique  $C/T$  en fonction de la température en  $T^2$  de nos trois échantillons de Tl2201 à 32 T (lignes épaisses et cercles pleins). Les zones colorées représentent les barres d'erreur dues aux 5 % de non-reproductibilité sur la mesure de la capacité thermique totale. Les lignes en pointillés représentent l'ajustement des données avec  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + \delta T^4$  pour  $p = 0.25$  et  $0.28$ . Un terme  $B \ln(T_0/T)$  est ajouté à l'ajustement pour la courbe à  $p = 0.29$  afin de prendre en compte la remontée à basse température.

En dessous de  $7 \text{ K}^2$ , les données des échantillons  $p = 0.25$  et  $0.28$  sont bien décrites par  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2$  (le terme lié à  $\delta$  est négligeable à basse température) et nous pouvons déterminer la valeur de  $\gamma_0$  par extrapolation de  $C/T$  à  $T \rightarrow 0$  (en fonction de  $T^2$ ), ce qui

donne  $\gamma_0 = 6.5 \pm 1 \text{ mJ/mol K}^2$  pour  $p = 0.28$  et  $\gamma_0 = 2.5 \pm 0.6 \text{ mJ/mol K}^2$  pour  $p = 0.25$ . On remarque que la courbe à  $p = 0.29$  est plus haute que les autres et présente une remontée à basse température, qui ne peut pas être décrite par  $\gamma_0 + \beta T^2$ . En revanche, nos données à  $p = 0.29$  sont parfaitement reproduites par l'ajout d'un terme en  $B \ln(T_0/T)$  comme dans les autres systèmes (comme dans ceux-ci, il n'est pas possible de déterminer indépendamment  $B \ln(T_0)$  et  $\gamma_0$ , qui représentent tous deux la valeur constante de  $C_{\text{el}}/T$ ). Une anomalie de Schottky en  $AH^2/T^3$  ne peut pas être exclue, en faisant varier la contribution des phonons dans nos barres d'erreur (comme les deux ajustements donnent des résultats très proches, seul l'ajustement logarithmique est montré sur la Fig. 4.27).

Néanmoins, le scénario d'une remontée à basse température générée par une anomalie de Schottky ne semble pas probable, car sa présence n'est pas observée sur la dépendance en champ de la chaleur spécifique montrée en Fig. 4.25, qui est plate de 18 T à 32 T à 0.7 K. De plus, dans Nd-LSCO, Eu-LSCO, LSCO et Bi2201, la présence d'une anomalie de Schottky hyperfine a été confirmée dans tous les échantillons mesurés, avec des caractéristiques très similaires au sein d'un même composé. Il paraît donc peu probable que l'on observe ici une anomalie de Schottky hyperfine dans un échantillon et pas dans les autres. La présence d'une remontée en  $\ln(T/T_0)$  nous semble donc être le scénario le plus plausible.

La présence d'une dépendance logarithmique de  $C_{\text{el}}/T$  dans l'échantillon où  $C_{\text{el}}/T$  prend les valeurs les plus élevées serait donc semblable à ce que nous avons observé dans les autres composés. Sur la Fig. 4.27, nous montrons l'ajustement des données avec  $C/T = \gamma_0 + \beta T^2 + \delta T^4 + B \ln(T_0/T)$ , avec  $B = 0$  pour  $p = 0.25$  et 0.28 (il y a peut-être également une courbure à basse température pour  $p = 0.28$ , mais elle reste dans les barres d'erreur), qui décrit bien nos données sur toute la gamme de température.

Pour illustrer la dépendance en température de  $C_{\text{el}}/T$ , nous avons soustrait la contribution des phonons à la chaleur spécifique totale de l'échantillon  $p = 0.29$  (avec deux courbes obtenues lors de campagnes de mesures différentes) à 32 T où l'anomalie de Schottky est négligeable, et nous l'avons tracée en échelle semi-log dans la Fig. 4.28.

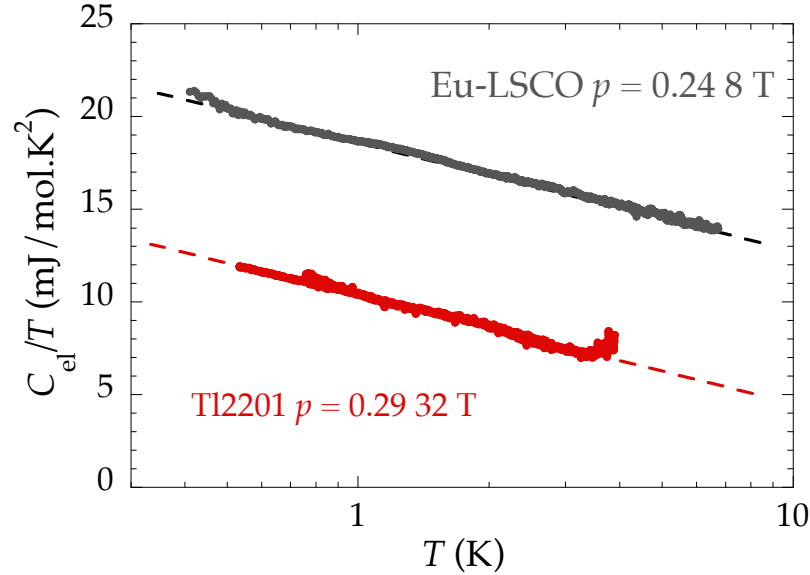


FIGURE 4.28 Dépendance en température de la chaleur spécifique électronique en échelle semi-log de Tl2201  $p = 0.29$  à 32 T, obtenue après soustraction de la contribution des phonons  $C_{ph}/T = 1.1T^2 + 0.015T^4$ , comparée à celle de Eu-LSCO  $p = 0.24$  à 8 T issue de la Fig. 4.3. Les courbes de Tl2201  $p = 0.29$  et de Eu-LSCO  $p = 0.24$  sont parfaitement décrites par  $C_{el}/T = \gamma_0 + B \ln(T_0/T)$ , représenté par les lignes en pointillés, avec un même coefficient  $B = 2.5 \text{ mJ/mol K}^2$ .

On observe que la chaleur spécifique électronique est parfaitement décrite par  $C_{el}/T = \gamma_0 + B \ln(T_0/T)$  de 0.5 K à 3.5 K. La légère déviation à haute température est très probablement due à l'apparition de la contribution de l'anomalie de Schottky repoussée à plus haute température par l'application de 32 T. Pour comparaison, nous montrons également la courbe de  $C_{el}/T$  de Eu-LSCO à  $p = 0.24 \approx p^*$ , issue de la Fig. 4.3, qui est également parfaitement décrite par la même équation. Les courbes des deux échantillons sont parallèles, ce qui implique qu'elles ont une même valeur de  $B = 2.5 \text{ mJ/mol K}^2$ .

Dans Tl2201,  $C_{el}/T$  à notre plus basse température vaut environ  $12 \text{ mJ/mol K}^2$ . Cette valeur est moins élevée que celle observée dans Eu-LSCO, qui vaut environ  $20 \text{ mJ/mol K}^2$ , mais très proche des valeurs obtenues dans Bi2201, et considérablement plus élevée que celles observées dans les deux autres échantillons de Tl2201. Si l'on multiplie par deux la valeur de  $C_{el}/T$  obtenue à  $p = 0.25$  pour prendre en compte la sous-estimation due à la mesure à un champ de  $H_{c2}/2$  à 32 T [48], nous obtenons une valeur maximale de  $5 \text{ mJ/mol K}^2$  (voir Tab. 4.7), qui reste bien inférieure aux valeurs que nous obtenons pour  $p = 0.29$  à basse température. Ces mesures à 32 T suggèrent donc un comportement de  $C_{el}/T$  logarithmique similaire à celui que nous avons observé dans les autres composés, accompagné d'une dépendance en dopage, que nous allons détailler dans la section suivante.



#### 4.4.5 Dépendance en dopage et discussion

La Fig. 4.29 a) montre la dépendance en dopage de  $C_{el}/T$  de nos trois échantillons à 32 T. Pour  $p = 0.29$ ,  $C_{el}/T$  dépend de la température et nous avons indiqué sa valeur à 0.6 K. Pour comparaison, nous avons indiqué les valeurs de  $C_{el}/T = \gamma$  calculées à partir des masses effectives déterminées par la dépendance en température des OQ [27, 28], ainsi que la valeur constante de  $\gamma = 6.6 \pm 0.5$  mJ/mol K<sup>2</sup> issue des mesures de chaleur spécifique à haute température [121].

Alors que notre échantillon de dopage  $p = 0.28$  a une valeur de  $C_{el}/T = 6.5 \pm 1$  mJ/mol K<sup>2</sup> en bon accord avec les mesures de chaleur spécifique à haute température et d'OQ, les valeurs à  $p = 0.25$  et  $p = 0.29$  sont sensiblement différentes.

En prenant en compte le fait que la valeur de  $C_{el}/T$  à  $p = 0.25$  peut être sous-estimée d'un facteur 2 car la mesure est effectuée à  $H_{c2}/2$ , on trouve que la valeur de  $C_{el}/T$  à  $p = 0.25$  est inférieure à 5 mJ/mol K<sup>2</sup>. Comme il n'y a pas d'OQ à ce dopage, la seule comparaison possible dans Tl2201 est avec la mesure de chaleur spécifique à haute température. À ce dopage, la température critique est de 59 K et la contribution des phonons au-dessus de  $T_c$  est donc supérieure à  $1 - 2 \times 10^3$  mJ/mol K<sup>2</sup>, comme le montre la Fig. 4.26. On peut se poser la question de la pertinence de la comparaison entre la mesure en dessous de 1 K où  $C_{el}/T$  représente la quasi-totalité de  $C/T$  avec la mesure à haute température où  $C_{el}/T$  ne représente qu'une fraction de pour cent de la chaleur spécifique totale.

Si nous comparons ces valeurs à celles obtenues dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, nous remarquons que des valeurs aussi faibles que celle obtenue dans Tl2201 à  $p = 0.25$  ne sont mesurées que pour les dopages inférieurs à 0.16 ou supérieurs à 0.40, c'est-à-dire loin de  $p^*$ . Inversement, des valeurs supérieures à 12 mJ/mol K<sup>2</sup>, comme nous l'observons dans Tl2201 à  $p = 0.29$ , ne sont observées dans Nd-LSCO et Eu-LSCO que dans une gamme de dopage d'environ 0.03 autour de  $p^*$ , où la chaleur spécifique varie également en  $C_{el}/T \sim \ln(T_0/T)$ . Nous observons donc dans Tl2201 à  $p = 0.29$  des signatures identiques à celles que nous avons observées dans Eu-LSCO, Nd-LSCO, LSCO et Bi2201 à proximité du dopage  $p^*$  où le pseudogap se referme.

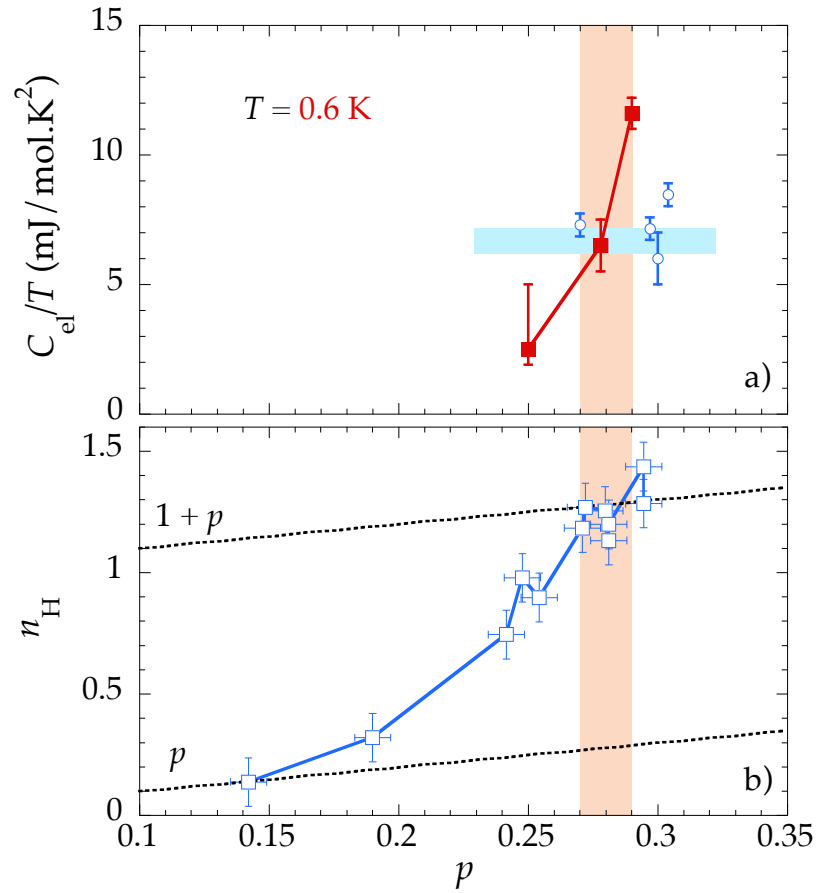


FIGURE 4.29 a) Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  de nos échantillons de Tl2201 déterminée à  $0.6 \text{ K}$  (carrés rouges), comparée aux valeurs calculées avec les masses effectives déterminées par les oscillations quantiques des références [27, 28] (cercles bleu clair) et avec la valeur de  $C_{el}/T$  déterminée au-dessus de  $T_c$  (zone bleu clair) [121]. b) Dépendance en dopage de la densité de porteurs déterminée par effet Hall  $n_H$  à forts champs, issue de la référence [33]. La densité de porteurs chute de  $n = 1 + p$  en dessous de  $p = 0.27 - 0.29$  (zone orange).

Comme nous l'avons vu, la seule signature expérimentale que l'on puisse attribuer à la disparition du pseudogap à  $p^*$  dans Tl2201 est la chute de la densité de porteurs de  $n = 1 + p$  à  $p$ , initialement observée à  $p^*$  dans YBCO [31] et Nd-LSCO [32]. Dans Tl2201, cette chute commence en dessous d'un dopage de  $0.27 - 0.29$ , comme l'indique la Fig. 4.29 b), qui reporte les résultats de la référence [33]. La gamme de dopage sur laquelle la densité de porteurs commence à chuter, symbolisée par la zone orange sur la Fig. 4.29 b), est proche du dopage  $p = 0.29$  pour lequel nous observons la valeur maximale de  $C_{el}/T$ , accompagnée d'une dépendance en température logarithmique. Si l'on attribue également la chute de la densité de porteurs à l'ouverture du pseudogap dans Tl2201, alors nous observons dans Tl2201 à  $p^* \approx 0.29$  les mêmes signatures que dans les autres composés à  $p^*$ . Notons néanmoins que dans le cadre d'une reconstruction de la SF de type AF, un des scénarios possibles pour le

pseudogap, le lien entre l'évolution en dopage de  $n$  et  $C_{el}$  (hors effets de criticalité) n'est pas trivial [150].

Dans ce composé, le dopage  $p_{vHs}$  est suffisamment éloigné des dopages étudiés pour pouvoir écarter l'hypothèse d'un scénario de vHs comme étant à l'origine de nos résultats.

La fermeture du pseudogap pour un dopage  $p^* \approx 0.29$  peut être compatible avec l'observation d'OQ pour les dopages  $p \approx 0.30$  et suggérerait que  $C_{el}/T$  diminuerait vers  $6 - 7 \text{ mJ/mol K}^2$  au-delà de  $p = 0.29$ . Cependant, au sein de la phase pseudogap pour  $p < p^*$  on ne s'attend *a priori* pas à observer d'OQ, surtout pas avec des fréquences aussi élevées que celles associées à la grosse poche de trous à forts dopages. Si la SF au sein du pseudogap est constituée d'arcs déconnectés, alors les électrons ne peuvent *a priori* pas former d'orbitales et nous ne devrions pas pouvoir observer d'OQ. Si la FS est constituée de petites poches de trous fermées, alors la fréquence des oscillations devrait être bien plus faible que celle observée à  $p > p^*$ . L'hypothèse d'un pseudogap se terminant à  $p^* \approx 0.29$  paraît donc difficile à concilier avec les mesures d'OQ à  $p = 0.27$  [28].

Ceci lève la question que nous avons évoquée en section 2.2.5, à propos de la comparaison entre les mesures de chaleur spécifique et d'OQ dans un système qui présente des propriétés différentes d'un liquide de Fermi : par exemple au voisinage d'un PCQ, lorsque la chaleur spécifique électronique varie en fonction de la température. Alors que nous intégrons le terme en  $\ln(T_0/T)$  à la chaleur spécifique électronique, car il provient *a priori* d'effets de corrélations électroniques, il n'est pas évident que cette dépendance en température se reflète directement par une renormalisation de la masse effective des porteurs, qui deviendrait dépendante de la température. Au voisinage d'un PCQ, la dépendance en température des OQ à basse température doit également prendre en compte les variations de la masse effective avec la température [151], sinon l'utilisation de la formule de Lifshitz-Kosevitch ne permet que de déterminer une masse effective moyenne et sa comparaison avec les mesures de chaleur spécifique n'est pas évidente.

#### 4.4.6 Résumé

Pour résumer, nous avons mesuré la chaleur spécifique dans trois échantillons de Tl2201 de dopages  $p = 0.25, 0.28$  et  $0.29$ . L'application de champ magnétique nous a permis de mettre en évidence la présence d'une anomalie de Schottky électronique qui domine la chaleur spécifique à basse température en champ nul, mais devient négligeable en dessous de 3 K avec l'application d'un champ de 32 T. Ce champ est également suffisant pour détruire la supraconductivité dans nos deux échantillons les plus dopés, et représente environ la moitié du champ critique supérieur de l'échantillon à  $p = 0.25$ . La dépendance en température de la chaleur spécifique à 32 T, qui est bien décrite par un comportement métallique avec  $C_{el}/T = \gamma_0$  à  $p = 0.25$  et  $0.28$ , présente une dépendance en température  $C_{el}/T = \gamma_0 + B \ln(T_0/T)$  à  $p = 0.29$ . Cette dépendance en température est identique à celle observée dans Eu-LSCO, Nd-LSCO, LSCO et Bi2201 au voisinage du dopage  $p^*$  où le pseudogap se referme. Le dopage  $p = 0.29$  est proche du dopage qui marque le début de la chute de la densité de porteurs de  $n = 1 + p$  à  $p$ , qui est une signature de l'ouverture du

pseudogap dans d'autres cuprates. Ces mesures suggèrent donc un comportement similaire de  $C_{\text{el}}/T$  et de la densité de porteurs à  $p = 0.29$  dans Tl2201 que dans les autres cuprates à  $p^*$ . Cependant, la présence d'un pseudogap dans Tl2201 n'est pas clairement établie et les mesures d'oscillations quantiques suggèrent que l'état métallique perdure jusqu'à un dopage  $p = 0.27$ .

## 4.5 Conclusion

---

Pour conclure, nous observons un comportement similaire de la chaleur spécifique électronique dans tous les systèmes que nous avons étudiés : Nd-LSCO, Eu-LSCO, LSCO, Bi2201 et Tl2201. Celui-ci se traduit par une augmentation des valeurs de  $C_{el}/T$  à l'approche du dopage  $p^*$  caractérisant la fin de la phase pseudogap, accompagnée par une dépendance en température  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$ . Après avoir écarté l'hypothèse de la singularité de van Hove, nos résultats suggèrent un comportement non liquide de Fermi universel pour les dopages proches de  $p^*$ , renforcé par l'observation de valeurs de  $B$  très proches dans ces différents systèmes.

Dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, où  $C_{el}/T$  à basse température forme un pic marqué à  $p^*$ , nous avons conclu que ces signatures provenaient du point critique quantique associé à la disparition de la phase pseudogap à  $p^*$ , ce qui supposait donc un pseudogap ordonné mais dont le paramètre d'ordre restait indéterminé.

Dans LSCO, nous montrons que les mêmes signatures observées à  $p^*$  dans Nd-LSCO et Eu-LSCO sont présentes sur une gamme de dopage étendue de  $p = 0.22$  à  $p = 0.25 - 26$ . Les mesures sur Zn-LSCO [66] suggèrent que si l'état normal de LSCO pouvait être mesuré jusqu'à  $p^* = 0.195 \pm 0.025$ , nous observerions probablement ce comportement jusqu'à  $p^*$ . Ces résultats semblent confirmer la présence d'une zone de criticalité quantique étendue dans LSCO, précédemment observée en transport [58]. Cette criticalité "anormale" pourrait être liée non pas à la phase pseudogap, mais à une phase magnétique, par exemple le verre antiferromagnétique observé dans LSCO, dont le dopage maximal s'étend jusqu'à  $p^*$  en présence de forts champs magnétiques [128].

Bien que nous n'ayons pas connaissance de la présence d'un tel ordre magnétique dans Bi2201, la présence d'un point critique quantique dépendant du champ magnétique pourrait peut-être expliquer la faible dépendance en champ magnétique du terme  $T_0$  de  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$  que nous observons dans l'état normal de Bi2201.

Enfin, un comportement similaire à celui observé dans Eu-LSCO, Nd-LSCO, LSCO et Bi2201 au voisinage de  $p^*$  est également présent dans Tl2201 pour un dopage  $p = 0.29$ , qui marque également le début de la chute de la densité de porteurs de  $n = 1 + p$  à  $n = p$ . Ces deux signatures sont associées à l'ouverture du pseudogap à  $p^*$  dans les autres systèmes et suggèrent donc que  $p^* \approx 0.29$  dans Tl2201. Bien que ces résultats soient difficiles à concilier avec l'observation d'oscillations quantiques à  $p = 0.27$ , où le système se comporterait donc comme un liquide de Fermi, elles constituent les seules indications actuelles de la position de  $p^*$  dans Tl2201.

Tous ces résultats montrent que l'on observe les signatures thermodynamiques caractéristiques d'un PCQ au voisinage de  $p^*$  dans les cuprates. La question se pose sur l'origine de ce comportement : est-il dû à un point critique quantique associé à la phase pseudogap ? À une autre phase, comme un ordre de spin limité présent jusqu'à  $p^*$  ? Ou bien autre chose, par exemple la physique de Mott, qui est supposée engendrer des signatures similaires à celles que nous observons à  $p^*$  [122, 123] ?

## Chapitre 5

# Densité d'états électroniques dans l'ordre de charge de Hg1201

### 5.1 Contexte

---

Comme nous l'avons vu dans la revue de littérature, la présence d'ordres de charge semble être une propriété intrinsèque des plans  $\text{CuO}_2$ , puisqu'ils ont été observés systématiquement dans tous les cuprates dans la région sous-dopée  $0.08 \lesssim p \lesssim 0.16$ , au sein de la phase pseudogap [152]. L'ordre de charge apparaît donc comme une instabilité de la phase pseudogap, causée *a priori* par une brisure de la symétrie de translation. Ainsi, dans l'espoir de déterminer la nature de la phase pseudogap, il est naturel de se poser des questions sur la nature et l'origine de l'ordre de charge : quel est le processus de reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge ? Quelle est la surface de Fermi au sein de cette phase et comment est-elle reliée à celle de la phase pseudogap ? Pourquoi l'ordre de charge apparaît-il uniquement dans la phase pseudogap ? Ces questions sont les principales motivations de notre étude de l'ordre de charge.

Répondre à ces questions est d'autant plus difficile que les ordres de charge, bien qu'universellement observés au sein des cuprates, ne sont pas identiques dans les différents composés. L'un des principaux défis de cette étude est donc de distiller les caractéristiques propres à la physique des plans  $\text{CuO}_2$  des particularités des différents composés.

#### 5.1.1 Ordres de charge dans les cuprates

Revenons brièvement sur les différents types d'ordres de charge observés dans les cuprates. Dans les composés à base de lanthane : LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO, l'ordre de charge est jumelé avec un ordre de spin et la modulation de la charge est unidirectionnelle, c'est ce que l'on appelle l'ordre de *stripes*. Dans YBCO, la modulation de la densité de charge est également unidirectionnelle dans l'ordre OC3D observé à forts champs magnétiques [89, 93], alors qu'elle est bidirectionnelle dans l'ordre OC2D observé en champ nul et jusqu'à

$\sim 15$  T, comme nous l'avons vu dans la section 1.3.2. Dans les autres cuprates, il n'existe pas de consensus sur la nature de l'ordre de charge. Cependant, plusieurs études suggèrent que l'ordre de charge serait dû à des modulations de charge bidirectionnelles sans présence d'ordre magnétique [152].

Malgré ces caractéristiques différentes, les propriétés physiques des cuprates au sein de l'ordre de charge ont des comportements similaires :

- Des porteurs chargés négativement, caractérisés par des coefficients de Hall et de Seebeck négatifs à basse température [86, 153, 154].
- Une diminution locale de la température critique et du champ critique supérieur [48] associée à la compétition entre l'ordre de charge et la supraconductivité [155].
- Une diminution de la densité d'états électroniques [66, 156, 148, 6].

Pour comprendre pourquoi des signatures similaires sont observées dans des ordres de charge différents, il est nécessaire de déterminer quels sont leurs points communs et notamment, quelles sont leurs SF associées. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude de la densité d'états électroniques dans l'ordre de charge du composé Hg1201.

### 5.1.2 Fermiologie et scénarios de reconstruction de la surface de Fermi par l'ordre de charge

Hormis la charge négative des porteurs majoritaires, les informations principales sur la SF au sein de l'ordre de charge proviennent de mesures d'OQ, principalement observées dans YBCO et plus récemment dans le composé Hg1201. En effet, dans toute la région  $p = 0.08 - 0.16$  où l'ordre de charge est présent dans YBCO [157, 158], ainsi qu'à  $p = 0.09 - 0.10$  dans Hg1201 [102, 101], des OQ sont observées. Celles-ci sont associées à une petite poche d'électrons occupant quelques pour cent de la PZB, qui explique le signe négatif de l'effet Hall observé à basse température sur cette même gamme de dopage [88, 153]. Cette différence marquée avec la grosse poche de trous observée à fort dopage corrobore le scénario d'une reconstruction de la SF par l'ordre de charge. Mais quels sont les scénarios de reconstruction de la SF compatibles avec la présence de poches d'électrons ainsi qu'avec les mesures de la modulation de la charge, déterminée par exemple avec les rayons X ?

#### Scénarios de reconstruction de la surface de Fermi

Il existe deux principaux scénarios de reconstruction de la SF par un ordre de charge compatibles avec les modulations observées en rayons X.

Premièrement, une reconstruction de la SF par une modulation de la charge unidirectionnelle [159], caractérisée par un unique vecteur d'onde incommensurable  $\mathbf{Q}_x = (\pm Q_x, 0)$ , représenté en Fig. 5.1 a). Ce scénario donne naissance à plusieurs surfaces ouvertes [159, 94], illustrées en Fig. 5.1 b), pouvant éventuellement être associées à des poches de trous fermées en fonction des modèles [95], comme le montre la Fig. 5.5 d) (notons qu'en présence d'un

ordre nématique, la reconstruction de la SF par une modulation unidirectionnelle peut également donner naissance à des poches d'électrons [160]).

Deuxièmement, une reconstruction de la SF par une modulation de la charge bidirectionnelle, suivant deux vecteurs d'onde incommensurables orthogonaux  $\mathbf{Q}_x = (\pm Q_x, 0)$  et  $\mathbf{Q}_y = (0, \pm Q_y)$  [94], représentés en Fig. 5.1 c). Cette reconstruction donne naissance à une poche d'électrons dans la zone nodale, illustrée en Fig. 5.1 d), ainsi qu'à deux petites poches de trous additionnelles [94, 95], visibles en Fig. 5.5 d) (il est également possible d'obtenir une reconstruction similaire par l'alternance d'ordres unidirectionnels dans les plans  $\text{CuO}_2$  successifs, avec des vecteurs d'onde orthogonaux [161]).

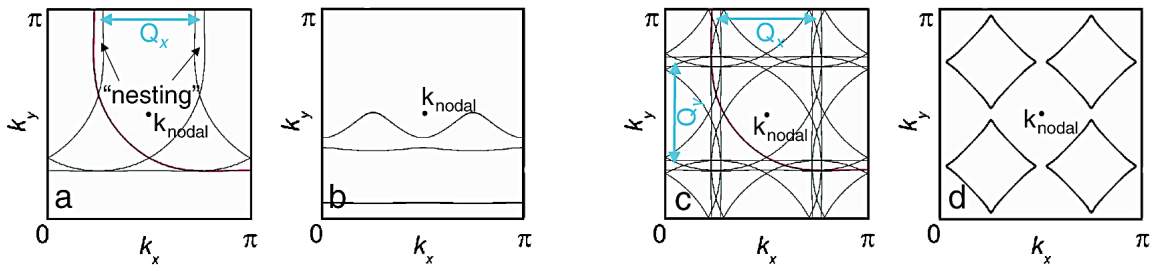


FIGURE 5.1 Schémas de reconstruction de la surface de Fermi, constituée initialement d'une grande poche de trous centrée en  $(\pi, \pi)$  de la PZB. a) Par un ordre de charge de modulation unidirectionnelle de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}_x = (\pm Q_x, 0)$ , b) donnant naissance à des bandes ouvertes (des poches de trous sont également prédites). c) Par un ordre de charge de modulation bidirectionnelle de vecteurs d'ondes  $\mathbf{Q}_x = (\pm Q_x, 0)$  et  $\mathbf{Q}_y = (0, \pm Q_y)$ , d) donnant naissance à des poches d'électrons fermées [94]. Figures issues de la référence [94].

Le scénario de reconstruction par l'ordre de charge bidirectionnel est communément accepté comme étant à l'origine des OQ observées dans YBCO et Hg1201, car il permet, à partir des données de rayons X, d'expliquer la présence et la taille de la poche d'électrons observée à la fois dans Hg1201 et YBCO, ainsi que celle de la petite poche de trous observée plus récemment dans YBCO [96], voir Fig. 5.2.

Cependant, comme nous l'avons mentionné plus tôt, le cas de YBCO est particulier à plusieurs égards. D'une part, la présence de chaînes  $\text{CuO}$  conductrices le long de l'axe  $b$  entraîne une déformation orthorhombique des plans  $\text{CuO}_2$ , dont le rôle dans le mécanisme de l'ordre de charge est loin d'être compris.

De plus, YBCO est un composé bicouche, ce qui complique l'analyse des spectres d'OQ, dans lesquels des pics satellites autour de la fréquence générée par la poche d'électrons sont observés et associés aux effets d'interaction entre les deux plans  $\text{CuO}_2$  non équivalents (le *bilayer splitting*), comme le montre la Fig. 5.2.



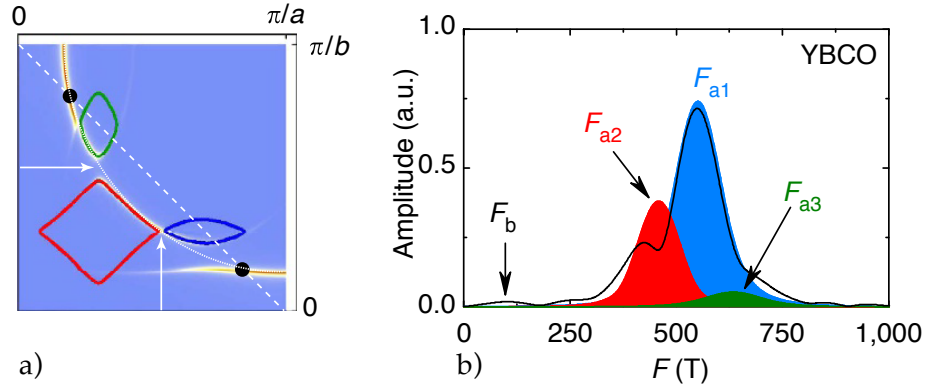


FIGURE 5.2 a) Scénario de reconstruction de la surface de Fermi de YBCO par l'OC2D, donnant naissance à une poche d'électrons (rouge) et deux poches de trous (vert et bleu). b) Amplitude des oscillations quantiques en fonction de la fréquence. Le pic à  $F_{a1}$  proviendrait de la poche d'électrons et les deux satellites à  $F_{a2}$  et  $F_{a3}$  seraient causés par le couplage entre les deux plans  $\text{CuO}_2$  du composé bicouche. Le maximum à  $F_b$  proviendrait d'une des poches de trous. Figures issues de la référence [96].

Finalement, comme nous l'avons mentionné dans la section 1.3.2, YBCO est caractérisé par la présence de deux ordres de charge distincts : l'OC2D présent à bas champs magnétiques dans lequel les modulations de la charge sont bidirectionnelles et l'OC3D à forts champs magnétiques dans lequel les modulations de la charge sont unidirectionnelles. Les OQ étant mesurées à forts champs, au sein de la phase OC3D, on s'attendrait *a priori* à ce que ce soit le scénario de reconstruction par l'ordre unidirectionnel qui permette d'expliquer les données. Cependant, les OQ semblent mieux décrites par le scénario de reconstruction par l'ordre bidirectionnel. Ainsi, on ne sait pas lequel des deux ordres de charge est à l'origine de la reconstruction de la SF dans YBCO.

Nous allons voir que le composé Hg1201 est quant à lui un cuprate modèle, sans toutes les particularités de YBCO et donc un candidat idéal pour l'étude de l'ordre de charge.

## 5.2 Hg1201 : le cuprate modèle

Pour cette étude, nous nous sommes logiquement tournés vers le composé Hg1201. Nous allons dans un premier temps justifier le choix de Hg1201 comme candidat idéal pour l'étude de l'ordre de charge, puis nous discuterons des propriétés et signatures de l'ordre de charge qui ont été observées jusqu'à présent dans ce système.

### 5.2.1 Structure et diagramme de phase

Le principal avantage de Hg1201 par rapport à YBCO est la simplicité de sa structure cristalline, représentée en Fig. 5.3 a). Contrairement à YBCO, dont la structure cristalline est représentée sur la Fig. 1.1 de la section 1.2, Hg1201 est un cuprate monocouche, possédant une structure quadratique [162] exempte de chaînes conductrices. De plus,  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  peut être dopé sur une large gamme de dopage, majoritairement dans la partie sous-dopée, par modification du taux d'oxygène  $\delta$ . Grâce au dopage localisé dans les plans Hg-O, situés loin des plans  $\text{CuO}_2$  comme le montre la Fig. 5.3 a), le composé est suffisamment propre pour permettre l'observation d'OQ. Finalement, Hg1201 est le cuprate monocouche avec la température critique la plus élevée à 96 K. Pour ces raisons, le cuprate Hg1201 est vu comme étant un système modèle pour la physique des cuprates. Il est cependant resté relativement peu étudié en raison de la petite taille des cristaux disponibles jusqu'à présent [162].

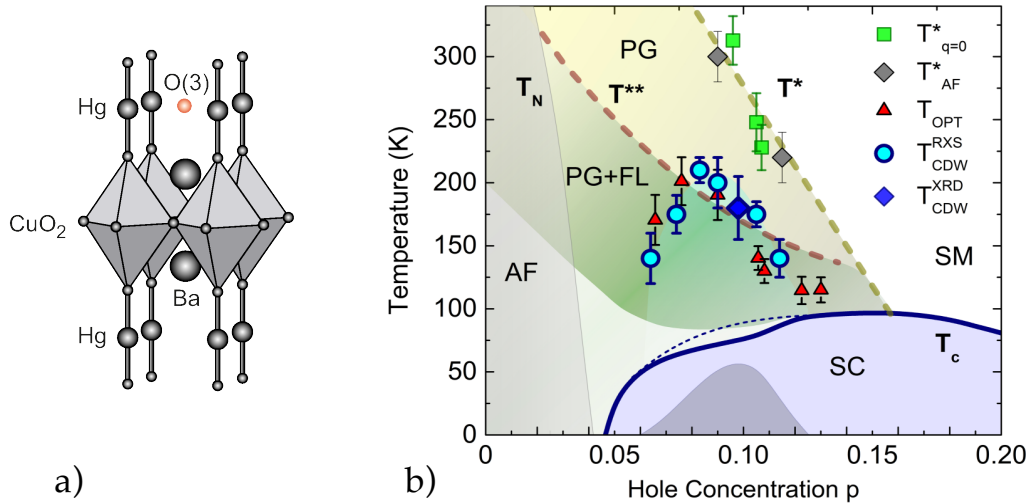


FIGURE 5.3 a) Structure cristalline de Hg1201 indiquant la position des oxygènes dopants (orange). b) Diagramme de phase de Hg1201 montrant le dôme supraconducteur (bleu) et l'écart à la loi quadratique de Tallon (zone grise, pas à l'échelle), la région où l'ordre de charge est détecté par diffraction et diffusion résonnante de rayons X (losange et cercles bleus) [163, 164] et réflectivité optique (triangles rouges). La température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  est déterminée par la déviation de la résistivité à la linéarité [165, 16], l'apparition de magnétisme intra-cellulaire à  $T^*_{q=0}$  [166, 167] et l'augmentation des fluctuations antiferromagnétiques à  $T^*_{AF}$  [168, 169].  $T^{**}$  représente la température en dessous de laquelle un comportement liquide de Fermi est observé dans la phase pseudogap [165, 16]. Figures issues des références [162] et [164].

Le diagramme de phase de Hg1201 sous-dopé, illustré en Fig. 5.3 b), est également bien renseigné : la phase supraconductrice est présente comme dans les autres cuprates sous forme d'un dôme, avec une diminution locale de la température critique dans la zone de dopage où l'ordre de charge est détecté. Cet ordre de charge a été caractérisé par diffraction et diffusion résonnante de rayons X [163, 164]. La dépendance en dopage de la température

d'apparition des modulations de charge est illustrée en Fig. 5.3 b). Ces modulations sont incommensurables et à courte portée, et sont observées pour  $0.06 \lesssim p \lesssim 0.12$ . La température d'apparition de l'ordre de charge est maximale autour de  $p = 0.09 - 0.10$ , où la dépression du dôme supraconducteur est la plus forte et où la longueur de corrélation des modulations de charge est maximale [164].

La dépendance en dopage de la température d'ouverture du pseudogap  $T^*$  nous provient de mesures de résistivité et de diffraction de neutrons, où  $T^*$  est définie comme la température de déviation de la résistivité linéaire [16] et d'apparition de magnétisme intracellulaire [166, 170] (interprétée comme une signature de l'ouverture du pseudogap [171] dans le modèle des boucles de courant [83] présenté brièvement dans le chapitre 1). La position de  $p^*$  dans Hg1201 n'est pas connue exactement, la ligne  $T^*$  s'extrapole à  $T \rightarrow 0$  autour de  $p \approx 0.20$ . Si, comme dans les autres cuprates, la ligne  $T^*$  se termine abruptement à  $p^*$ , alors cela fixe une limite haute pour le dopage critique du pseudogap à  $p^* < 0.20$ .

## 5.2.2 Oscillations quantiques et mesures de transport

Autour des dopages où l'ordre de charge est le plus robuste, des OQ sont observées au-delà de 60 T, premièrement avec des mesures de résistivité dans un échantillon de  $T_c = 72$  K ( $p \approx 0.09$ ) [101], voir Fig. 5.4 a), puis avec des mesures de longueur de pénétration dans deux échantillons de  $T_c = 71$  K et  $T_c = 74$  K ( $p \approx 0.09$  et  $p \approx 0.095$ ) [102]. Comme le montre la Fig. 5.4 b), ces mesures mettent en évidence la présence d'une unique poche associée à une (unique) fréquence d'oscillation autour des 800 T, couvrant environ 3 % de la PZB. La fréquence des OQ détectées dans Hg1201 est similaire à la fréquence principale de 500 T observée dans YBCO [85], qui est bien inférieure à la fréquence d'environ 18 kT associée à la grosse poche de trous observée à forts dopages, comme nous l'avons vu dans la section 1.3.1. Contrairement à YBCO, il n'y a pas de signe de fréquences satellites autour du pic principal, ni de pics à d'autres fréquences dans Hg1201, ce qui suggère que la SF de Hg1201 est constituée d'une unique poche.

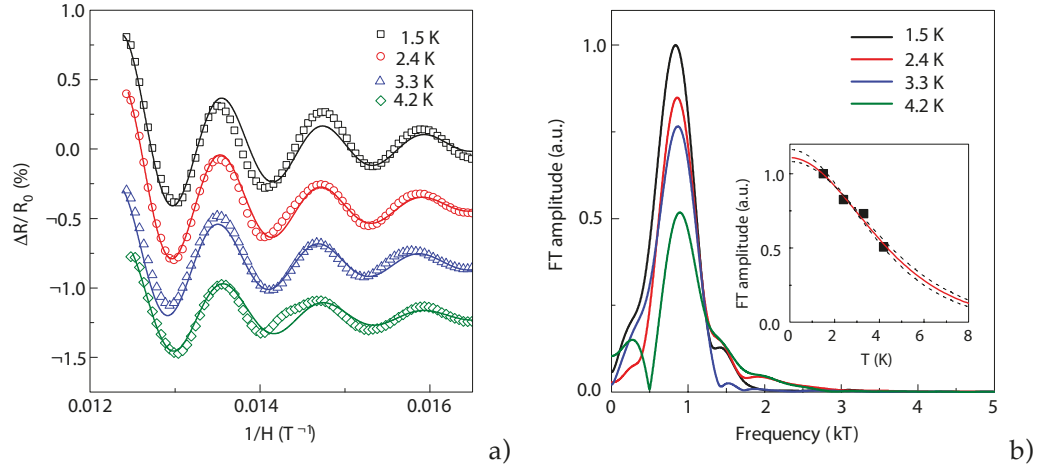


FIGURE 5.4 **a)** Partie oscillante de la résistance relative d'un échantillon de Hg1201 avec une température critique de 72 K, par rapport à une ligne de base monotone, tracée en fonction de l'inverse du champ magnétique à différentes températures (symboles de couleur). Les lignes pleines indiquent un ajustement des données avec la formule de Lifshitz-Kosevich. **b)** Transformée de Fourier des données du panneau **a)** aux différentes températures, montrant un unique pic à  $F = 840 \pm 30$  T. L'encart montre l'évolution de l'amplitude du pic avec la température, ajustée avec la formule de Lifshitz-Kosevich (ligne rouge et barres d'erreur en pointillés noirs), donnant une masse effective  $m^* = 2.45 \pm 0.15 m_0$ . Figures issues de la référence [101].

La densité de porteurs déterminée à partir de la fréquence des OQ [101] correspond (dans l'hypothèse de la présence d'une seule poche) à celle déterminée à partir de mesures d'effet Hall [153] dans un échantillon avec une température critique de 65 K ( $p \approx 0.075$ ). À ce même dopage, les coefficients de Hall et Seebeck changent de signe, passant de positifs à haute température, à négatifs à basse température, comme dans le cas de YBCO pour des dopages similaires [153], suggérant que les porteurs de charge associés à la poche observée en OQ sont des électrons.

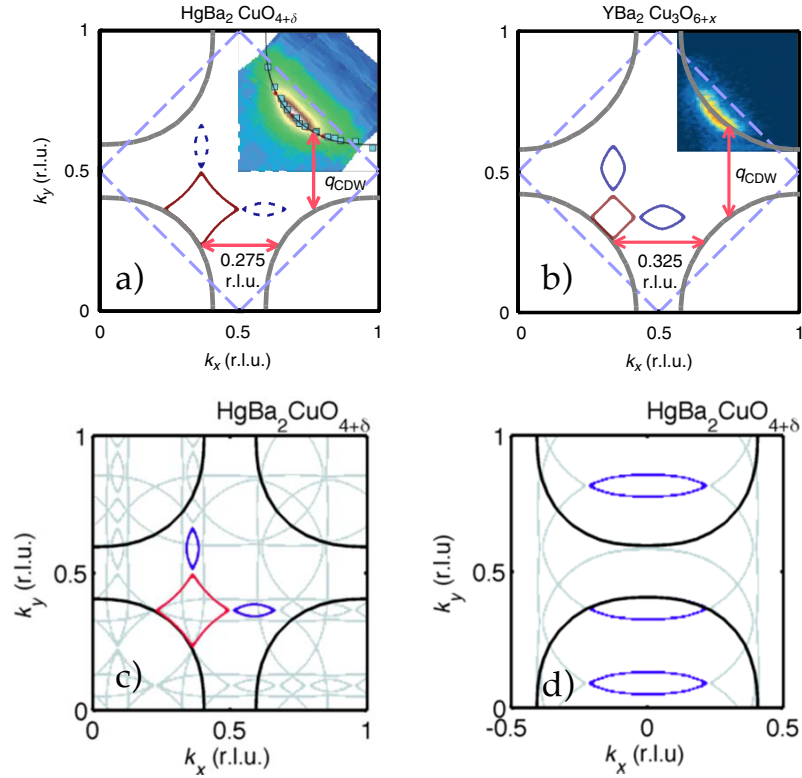


FIGURE 5.5 Scénarios de reconstruction de la surface de Fermi dans la PZB dans Hg1201 a), c) & d) et YBCO b). a) & b) Reconstruction de la surface de Fermi de Hg1201 et YBCO (traits gris) observées en ARPES [172] (zones colorées) par un ordre de charge avec modulation bidirectionnelle caractérisée par deux vecteurs d'onde de modulation orthogonaux  $q_{CDW}$  observés en rayons X [163], donnant naissance à une poche d'électrons (rouge) observée en OQ dans les deux systèmes et des poches de trous (bleu), observées uniquement dans YBCO. c) Schéma de reconstruction par l'ordre de charge avec modulation bidirectionnelle dans Hg1201, montrant la poche d'électrons (rouge), les deux poches de trous (bleu) et les nombreuses poches ouvertes (gris) attendues lors de la reconstruction de la surface de Fermi. d) Dans le cas d'une reconstruction par un ordre de charge avec modulation unidirectionnelle, donnant naissance à des poches de trous (bleu) et des bandes ouvertes (gris). Figures issues de la référence [102].

La taille et la nature de cette poche sont parfaitement modélisées par un scénario d'ordre de charge bidirectionnel [102], après reconstruction de la SF observée en ARPES à  $p = 0.12$  en dehors de l'ordre de charge [172], en utilisant le vecteur d'onde de modulation mesuré avec les rayons X [163], comme le montre la Fig. 5.5 a). La reconstruction de la SF par un ordre de charge unidirectionnel, représentée en Fig. 5.5 d), ne donne pas naissance à des poches d'électrons, mais à des poches de trous et des surfaces ouvertes. Ainsi, les résultats présentés jusqu'à présent semblent favoriser le scénario d'une reconstruction de la SF par un ordre de charge avec des modulations bidirectionnelles. Ce scénario prévoit cependant, comme dans le cas de YBCO illustré en Fig. 5.5 d), que la poche d'électrons soit accompagnée

par deux poches de trous (ainsi que des surfaces ouvertes), représentées dans les Fig. 5.5 a)-c). Contrairement à YBCO, où plusieurs fréquences d'OQ sont observées et pourraient être associées à ces poches de trous [96], la présence de poches additionnelles dans Hg1201 est remise en cause par l'absence d'autres pics dans le spectre des OQ [101, 102], comme le montre la Fig. 5.4 b).

Comme les OQ ne permettent pas de détecter les poches ouvertes et sont principalement sensibles aux poches dont les masses effectives sont faibles (plus la masse des porteurs d'une poche est élevée, plus l'amplitude des oscillations associées décroît rapidement avec la température [147]), il est possible que certaines parties de la SF ne soient pas détectées (ni détectables) avec les OQ. La mesure de chaleur spécifique est donc complémentaire à celles d'OQ, puisque celle-ci est sensible aux contributions de toutes les poches et principalement à celles qui possèdent des masses effectives élevées, comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2. Les masses effectives associées aux poches observées en OQ sont respectivement de  $m^* = 2.7 \pm 0.1 m_0$  [102] et  $m^* = 2.45 \pm 0.15 m_0$  [101], ce qui donne en utilisant l'équation (2.16), des valeurs du coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 4.0 \pm 0.15 \text{ mJ/mol K}^2$  et  $\gamma = 3.7 \pm 0.2 \text{ mJ/mol K}^2$ . Le projet de ce chapitre consiste à mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon de Hg1201 avec un dopage similaire à ceux dans lesquels les OQ ont été observées, afin de comparer le coefficient de Sommerfeld déterminé grâce à la calorimétrie avec celui issu de la masse effective obtenue avec les OQ [101, 102], ce qui permettra de déterminer si la totalité de la SF est détectée par les OQ, ou bien si certaines parties de la SF sont passées inaperçues jusqu'alors.

### 5.3 Caractérisation de l'échantillon

Nous avons étudié un échantillon de Hg1201 synthétisé par nos collaboratrices du CEA Saclay Anaëlle Legros, Dorothée Colson et Anne Forget, en utilisant le processus de croissance décrit dans la référence [173]. L'échantillon mesuré en calorimétrie, d'une masse de 1.08 mg, a été caractérisé dans un magnétomètre SQUID et sa courbe d'aimantation en champ nul, produite par Anaëlle Legros et présentée en Fig. 5.6 a), indique une transition unique à  $T_c = 72 \pm 2 \text{ K}$  due à l'apparition de l'effet Meissner dans la phase supraconductrice. Cette température critique est quasiment identique à celles des échantillons dans lesquels les OQ ont été observées, à  $T_c = 71 - 72 \text{ K}$ .

Le dopage dans Hg1201 est déterminé à partir de la loi de Tallon (1.2). Cependant, cette loi approximative s'applique pour un dôme quadratique. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 5.3 b), la partie sous-dopée du dôme supraconducteur de Hg1201 présente un plateau pour les températures critiques autour de 75 K, où l'ordre de charge est le plus robuste. Par conséquent, de petites variations de températures critiques peuvent correspondre à des variations de dopage significatives. En prenant en compte l'incertitude sur la température critique de notre échantillon et en utilisant la relation  $T_c(p)$  du diagramme de phase, nous trouvons que son dopage est de  $p = 0.090 \pm 0.005$ . Dans YBCO,  $H_{c2}(p)$  admet un minimum local pour  $p \approx 0.12$  [48], où l'ordre de charge est le plus robuste, et sa valeur augmente rapidement de part et d'autre de ce dopage, ce qui semble également être le cas dans

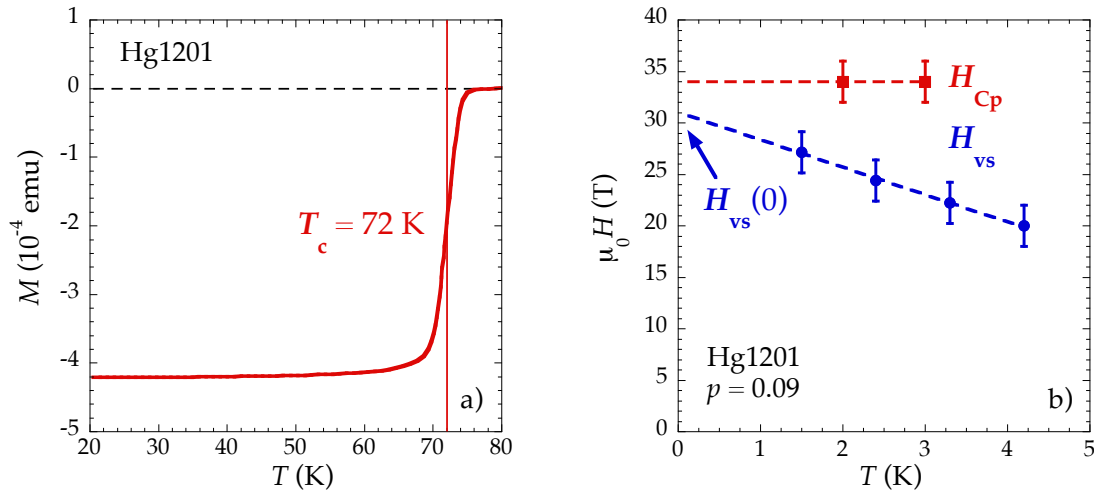


FIGURE 5.6 a) Courbe d'aimantation SQUID de l'échantillon de Hg1201 montrant une transition supraconductrice à  $T_c = 72 \pm 2$  K. b) Diagramme de phase  $H(T)$  de notre échantillon. Le champ de fusion du réseau de vortex  $H_{vs}$  (bleu) est défini par  $R \neq 0$  dans la référence [101] et le champ de saturation de la chaleur spécifique électronique  $H_{C_p}(T)$  (rouge) à 2 et 3 K (où la saturation est identifiable) est issu de la Fig. 5.7. Ces deux grandeurs s'extrapolent linéairement à  $H_{vs}(0) = 31 \pm 2$  T et  $H_{C_p}(0) = H_{c2} = 34 \pm 2$  T.

Hg1201 au voisinage de  $p \approx 0.10$  [174]. Pour être certains que notre échantillon et les échantillons d'OQ ont des dopages similaires, nous nous sommes assurés qu'ils possèdent des températures critiques ainsi que des champs critiques supérieurs identiques.

En extrapolant linéairement à  $T = 0$  le champ de fusion du réseau de vortex  $H_{vs}$  d'un échantillon avec la même température critique que le nôtre (déterminé en résistivité dans la référence [101] comme le champ au-delà duquel  $R \neq 0$ ), nous trouvons  $H_{vs}(0) = 31 \pm 2$  T, comme le montre la Fig. 5.6 b). Sur cette même figure, nous reportons les valeurs du champ magnétique  $H_{C_p}(T)$  pour lesquelles la chaleur spécifique électronique sature suite à la suppression de la supraconductivité à différentes températures (voir Fig. 5.7). Dans YBCO, les valeurs de  $H_{C_p}$  à basse température dépendent fortement de la température à proximité de l'OC3D [148]. Ici, elles semblent indépendantes de la température avec  $H_{C_p} = 34 \pm 2$  T, conformément à ce l'on attend dans la limite basse température [48] où la fusion du réseau de vortex correspond à la destruction de la supraconductivité  $H_{C_p}(T \rightarrow 0) = H_{c2}(T \rightarrow 0) = H_{vs}(T \rightarrow 0)$ . L'accord entre  $H_{C_p}(T \rightarrow 0)$  et  $H_{vs}(T \rightarrow 0)$  suggère donc que les deux échantillons ont également des champs critiques supérieurs très similaires, en plus de leurs températures critiques identiques, ce qui implique qu'ils ont des dopages très proches, ce qui va permettre une comparaison directe entre les mesures de chaleur spécifique et d'OQ. Notons qu'une récente étude de transport [174] suggère une valeur de  $H_{c2}$  de l'ordre de 45 T pour  $p = 0.09$ . Nous verrons par la suite que nos conclusions restent inchangées si la valeur de  $H_{c2}$  est supérieure à notre estimation, puisque nos mesures sont effectuées au-delà du champ  $H_{C_p}$  pour lequel la chaleur spécifique sature.



## 5.4 Résultats

Nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température de l'échantillon de Hg1201 à  $p = 0.09$  en champs magnétiques intenses jusqu'à 35 T au LNCMI Grenoble. Les résultats présentés ici sont publiés dans la référence [175].

### 5.4.1 Dépendance en champ magnétique

La dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique jusqu'à 35 T à 2, 3, 4.5 et 6.5 K, après soustraction de la valeur à 35 T à chaque température, est représentée en Fig. 5.7 a). Cette figure permet de déterminer deux contributions principales à la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique : celle d'une anomalie de Schottky électronique et celle de la supraconductivité, que nous allons détailler dans cette section. Nous verrons ensuite pourquoi la mesure à 35 T est indépendante de ces deux contributions et nous permet de déterminer directement la chaleur spécifique électronique dans l'état normal de Hg1201 au sein de l'ODC.

#### Anomalie de Schottky

L'évolution de la chaleur spécifique en dessous de 30 T à 6.5 K et 4.5 K est caractéristique du comportement d'une anomalie de Schottky électronique, qui est bien décrite par l'équation (2.26) avec un gap  $\Delta_{\text{Sch}}/k_B \approx 2.5 + 1.2H$  et une amplitude  $A = 77 \text{ mJ/mol K}$ , ce qui correspond à une concentration d'environ 0.9 % de systèmes à deux niveaux par maille de Hg1201. La dépendance en champ magnétique théorique de l'anomalie de Schottky aux différentes températures de mesure est représentée en Fig. 5.7 b). Cette figure nous permet d'estimer la contribution de l'anomalie de Schottky aux températures où celle-ci n'est pas directement visible sur nos gammes de champs magnétiques. À 2 K, cette contribution disparaît complètement au-dessus de 18 T, à 3 K au-dessus de 23 T et à 4.5 K au-dessus de 32 T. À notre plus haute température de mesure, 6.5 K, la contribution de l'anomalie de Schottky ne disparaît pas complètement à notre champ maximum de 35 T, néanmoins sa contribution  $C_{\text{Sch}}/T$  vaut seulement  $0.5 \text{ mJ/mol K}^2$ , alors que la chaleur spécifique totale à cette température est de l'ordre de  $50 \text{ mJ/mol K}^2$ , comme le montre la Fig. 5.8. La contribution de l'anomalie de Schottky à cette température est donc comprise dans nos barres d'erreur de 5 % sur la chaleur spécifique totale. Ainsi, à 35 T, l'anomalie de Schottky peut être considérée comme négligeable sur l'ensemble de notre gamme de température de mesure, en dessous de 6.5 K.



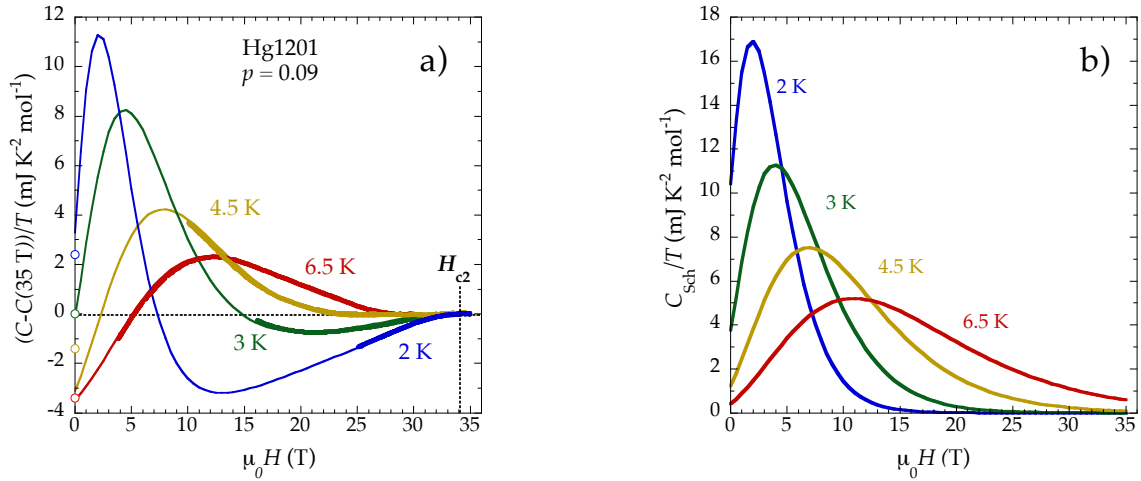


FIGURE 5.7 a) Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique de Hg1201  $p = 0.09$  à 2, 3, 4.5 et 6.5 K après soustraction de la valeur à 35 T (traits épais). La contribution de l'anomalie de Schottky et de la supraconductivité est représentée par les traits fins. Les cercles de couleur indiquent les valeurs obtenues en champ nul. Le champ  $H_{c2}$  correspond à l'extrapolation à  $T = 0$  du champ de saturation de la chaleur spécifique  $H_{C_p}(T)$ , comme indiqué en Fig. 5.6 b). b) Dépendance en champ magnétique théorique de l'anomalie de Schottky observée à ces mêmes températures.

Une anomalie de Schottky similaire a été observée par J. Kemper [176] dans des échantillons avec des dopages très proches, avec une fraction de système à deux niveaux légèrement plus faible (0.5 %). Malgré l'origine inconnue de cette anomalie, ces observations suggèrent qu'elle ne serait pas une propriété intrinsèque de Hg1201. Étant donné qu'il n'y a pas d'éléments magnétiques dans Hg1201 et compte tenu des faibles concentrations de systèmes à deux niveaux nécessaires pour reproduire le comportement de l'anomalie de Schottky, il semblerait que l'anomalie de Schottky dans Hg1201 provienne d'impuretés magnétiques.

### Supraconductivité

À 2 K et 3 K, au-dessus de 25 T où l'anomalie de Schottky est absente, on observe sur la Fig. 5.7 a) l'augmentation de la chaleur spécifique avec le champ magnétique due à la contribution des quasi-particules dans l'état supraconducteur. À ces deux températures, la chaleur spécifique sature pour  $H_{C_p} = 34 \pm 2$  T, qui caractérise la sortie de la phase supraconductrice.

Afin de décrire aux mieux les courbes présentées en Fig. 5.7 a), nous avons ajouté à la contribution de l'anomalie de Schottky un terme linéaire en champ magnétique qui représente l'effet de la supraconductivité. Dans la limite des champs faibles, on s'attend à ce que la chaleur spécifique électronique dans l'état supraconducteur ait le comportement en  $\sqrt{H}$  décrit avec l'équation (2.23). Cependant, on remarque généralement que pour des champs suffisamment élevés mais inférieurs à  $H_{C_p}$ , la dépendance en champ magnétique

de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur est plutôt linéaire (voir Fig. 4.10 et la référence [148]). L'incertitude sur le comportement en champ de la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur est très certainement à l'origine de l'écart entre les données en champ nul et les sommes des contributions de la supraconductivité et de l'anomalie de Schottky représentées sur la Fig. 5.7 a). Au-delà de 34 T, la chaleur spécifique sature aux quatre températures étudiées, ce qui signifie que le système est dans l'état normal à notre champ magnétique maximal de 35 T, en accord avec les mesures de résistivité [101] présentées en Fig. 5.6 b).

La technique de calorimétrie par relaxation utilisée dans la référence [176] est moins adaptée que notre technique alternative pour déterminer la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Nous supposons qu'il s'agit de la raison pour laquelle la référence [176] ne montre pas de dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique. Celle-ci nous a permis d'établir que la chaleur spécifique à 35 T n'est plus, ou très peu, affectée par l'anomalie de Schottky et que la supraconductivité  $\gamma$  est totalement détruite, au moins jusqu'à 2 K. Ainsi, la chaleur spécifique à 35 T devrait être uniquement due aux contributions des électrons et des phonons, ce que nous allons vérifier dans la section suivante.

#### 5.4.2 Dépendance en température

La dépendance en température de la chaleur spécifique de notre échantillon de Hg1201  $p = 0.09$  est représentée en Fig. 5.8. La comparaison entre la mesure dans l'état supraconducteur en champ nul et celle dans l'état normal à 35 T (issue des courbes en champ) est illustrée en Fig. 5.8 a), tandis que la Fig. 5.8 b) montre les données de la référence [176]. Sur nos données en champ nul, on observe une claire remontée de la chaleur spécifique en dessous de 4 K<sup>2</sup>, associée à l'anomalie de Schottky déterminée précédemment. Cette remontée à basse température n'est cependant pas visible sur les données de la référence [176], comme le montre la Fig. 5.8 b). Cela peut s'expliquer par la présence d'une anomalie de Schottky plus faible dans leur échantillon que dans le nôtre, ainsi que par une gamme de mesure plus restreinte, puisqu'elle ne s'étend pas dessous de 2 K<sup>2</sup>, où la remontée devient particulièrement visible. Pour les températures supérieures à 40 K<sup>2</sup>, où la contribution de l'anomalie de Schottky devient négligeable (comme le montre la Fig. 5.7 b)) et la contribution des phonons domine, on obtient un très bon accord entre les données à champ nul et à forts champs, ainsi qu'entre nos données et celles de la référence [176].

Dans l'état normal à 35 T, nos quatre points issus des dépendances en champ magnétique sont parfaitement décrits par  $C/T = \gamma + \beta T^2$ , en accord avec la nature métallique de l'ordre de charge. Le coefficient de Sommerfeld déterminé à partir de ces données vaut  $\gamma = 12 \pm 2$  mJ/mol K<sup>2</sup> et le terme de chaleur spécifique phononique est  $\beta = 1.0 \pm 0.1$  mJ/mol K<sup>4</sup>, où les barres d'erreur incluent les 5 % de non-reproductibilité sur la chaleur spécifique totale indiquées sur la Fig. 5.8, ainsi que l'incertitude issue de l'ajustement des données. Ces résultats sont en excellent accord avec les mesures de J. Kemper [176] dans l'état normal à 34.5 T, illustrés en Fig. 5.8 b), qui donnent  $\gamma = 10$  mJ/mol K<sup>2</sup> et  $\beta = 1.05$  mJ/mol K<sup>4</sup>.

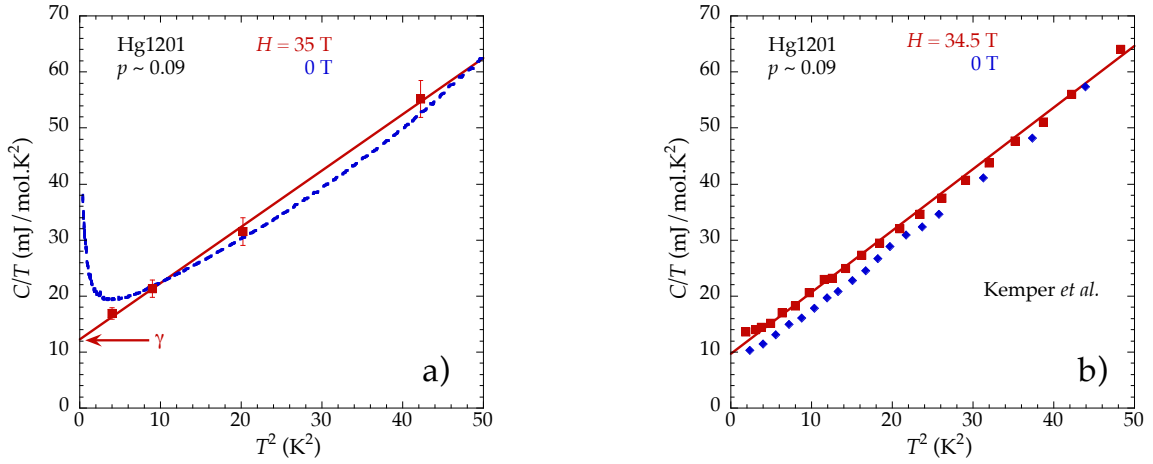


FIGURE 5.8 **a)** Chaleur spécifique  $C/T$  de Hg1201  $p = 0.09$  en fonction de la température  $T^2$ , dans l'état normal à 35 T (carrés rouges) et en champ nul (ligne en pointillés bleue) montrant la remontée à basse température due à l'anomalie de Schottky. La ligne rouge représente un ajustement linéaire des données  $\gamma + \beta T^2$  donnant  $\gamma = 12 \pm 2$  mJ/mol K<sup>2</sup> et  $\beta = 1.0 \pm 0.1$  mJ/mol K<sup>4</sup>. **b)** Identique à **a)**, avec les données de la thèse de J. Kemper [176] à 34.5 T (carrés rouges) et 0 T (losanges bleus).

Nous arrivons donc au résultat central de notre étude, à savoir une valeur du coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 12 \pm 2$  mJ/mol K<sup>2</sup> dans l'ordre de charge de Hg1201 à  $p = 0.09$ . Cette valeur est donc trois fois plus élevée que celles obtenues avec les masses effectives extraites des OQ, soient  $\gamma = 4.0 \pm 0.15$  et  $3.7 \pm 0.2$  mJ/mol K<sup>2</sup>. Nous allons discuter des implications de cette différence dans la section suivante.

## 5.5 Discussion

Dans la section suivante, nous allons discuter de cette forte valeur du coefficient de Sommerfeld et de la différence avec les mesures d'OQ. Dans un premier temps, nous discuterons des résultats de J. Kemper [176] et de ses conclusions sur les mesures de  $\gamma$  en champ nul. Nous verrons aussi que la singularité de van Hove, présente dans Hg1201 comme dans les autres cuprates, ne peut pas être à l'origine de la forte valeur du coefficient du Sommerfeld que nous observons. Nous finirons par proposer quelques scénarios possibles pour expliquer cette forte valeur, notamment avec la présence de surfaces de Fermi additionnelles après reconstruction par l'ordre de charge, ainsi que par la proximité au point critique de la phase pseudogap.

### 5.5.1 Chaleur spécifique en champ nul et singularité de van Hove

L'une des principales remarques formulées dans la thèse de Kemper [176] concerne la présence d'une forte chaleur spécifique résiduelle en champ nul  $\gamma_r$ , définie comme l'extrapolation de  $C/T$  à  $T \rightarrow 0$ . Dans différents échantillons,  $\gamma_r$  prend des valeurs de l'ordre de  $\gamma_r = 4 - 10 \text{ mJ/mol K}^2$  (les données présentées en Fig. 5.8 b) donnent  $\gamma_r = 8 \text{ mJ/mol K}^2$ ). Ces valeurs, qui varient fortement d'un échantillon à un autre, sont particulièrement élevées par rapport à la chaleur spécifique électronique  $\gamma_n = 10 \text{ mJ/mol K}^2$  obtenue en champ intense dans l'état normal.

À la lumière de nos résultats, nous proposons deux explications quant à l'origine des fortes valeurs et de la variabilité du terme résiduel  $\gamma_r$ .

#### Chaleur spécifique résiduelle due au désordre

La première est due à la variation du taux de désordre d'un échantillon à l'autre. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.3, l'augmentation du désordre dans un supraconducteur de type *d* augmente la fraction de chaleur spécifique résiduelle  $\gamma_r$  par rapport à la valeur de la chaleur spécifique électronique dans l'état normal  $\gamma_n$ . En pratique, il est donc possible de mesurer des chaleurs spécifiques résiduelles  $\gamma_r < \gamma_n$  différentes dans deux échantillons si le taux de désordre varie fortement de l'un à l'autre. Comme le système Hg1201 est réputé pour être propre (suffisamment pour observer des OQ), il est cependant peu probable que la variabilité du taux de désordre seule puisse expliquer une chaleur spécifique résiduelle valant de 40 à 100 % de la chaleur spécifique électronique de l'état normal.

#### Contribution de l'anomalie de Schottky à champ nul

La seconde explication provient de la présence de l'anomalie de Schottky. Comme l'illustre la Fig. 5.7 b), l'anomalie de Schottky déterminée à partir des données à hauts champs magnétiques admet un maximum pour une température qui augmente avec le champ magnétique. On peut voir que ce maximum se situe à environ 3 – 4 K à 10 T, tandis qu'à champ nul, il est déplacé vers des températures encore plus basses. Ainsi, l'anomalie de Schottky donne lieu à une chaleur spécifique résiduelle. À 2 K par exemple, on peut estimer la contribution de l'anomalie de Schottky à la chaleur spécifique en champ nul à environ  $10 \text{ mJ/mol K}^2$ . De plus, la chaleur spécifique résiduelle due à l'anomalie de Schottky peut varier en fonction de la température minimale de la mesure ainsi que de l'amplitude de l'anomalie, qui est fixée par la densité de systèmes à deux niveaux. L'anomalie de Schottky pourrait donc expliquer la présence du terme résiduel de la chaleur spécifique et ses variations entre les échantillons.

#### Chaleur spécifique électronique à 35 T

Ces deux effets peuvent donc entraîner une surestimation de la chaleur spécifique en champ nul. Cependant, la Fig. 5.7 a) montre qu'ils n'ont pas d'effet lorsque le champ magnétique est suffisamment important, comme c'est le cas à 35 T.

Pour la supraconductivité, lorsque l'état normal est atteint, la chaleur spécifique électronique est tout simplement celle de l'état normal, indépendante du champ magnétique et du taux de désordre.

Pour l'anomalie de Schottky, la Fig. 5.7 b) montre bien que lorsque le champ magnétique est suffisamment élevé, le maximum de l'anomalie est poussé à une température plus élevée que la gamme de température de mesure. Comme nous l'avons vu, la contribution de l'anomalie de Schottky à 35 T est négligeable de 2 K à 6.5 K.

Par conséquent, à notre champ magnétique de mesure, les données sont bien décrites par un comportement métallique et la valeur de  $\gamma_n$  mesurée est indépendante de la valeur  $\gamma_r$  en champ nul. Ceci permet une comparaison directe de la contribution électronique de la chaleur spécifique avec les données de la référence [176] et avec les mesures d'OQ.

### Proximité à la singularité de van Hove

Comme dans le cas des cuprates que nous avons vus précédemment, il existe un dopage  $p_{vHs}$  au-delà duquel la SF de Hg1201 (en l'absence de pseudogap et d'ordre de charge) se transforme d'une poche de trous en une poche d'électrons. Au voisinage de ce dopage, la masse effective des porteurs est fortement augmentée, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2. En pratique, la transition d'une poche d'électrons à une poche de trous n'a jamais été observée dans Hg1201, et la SF étudiée en ARPES [172] à  $p = 0.12$  indique que ce dopage est encore loin du point de van Hove. En utilisant les paramètres mesurés en ARPES dans un modèle de liaisons fortes, on remarque que la SF reste de type électrons au moins jusqu'à un dopage  $p = 0.19 < p_{vHs}$  [172]. Si l'on observe la contribution de la vHs de LSCO et Eu-LSCO, montrée en Fig. 2.1 du chapitre 2, on remarque que pour un dopage inférieur de 0.10 par rapport  $p_{vHs}$  (ce qui correspondrait à l'écart entre le dopage de notre échantillon de Hg1201 et la limite basse de la position de  $p_{vHs}$ ), la contribution de la vHs est négligeable peu importe le taux de désordre et la dispersion en  $z$ . Par conséquent, la vHs ne peut pas expliquer la forte valeur du coefficient de Sommerfeld que nous mesurons dans Hg1201.

### 5.5.2 Comparaison avec les autres cuprates et origine de la forte densité d'états électroniques

La valeur élevée du coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 12 \pm 2 \text{ mJ/mol K}^2$  est donc une propriété intrinsèque de l'état normal dans l'ordre de charge de Hg1201. Nous allons ici comparer cette valeur avec celles mesurées dans les autres cuprates et avec les résultats d'OQ dans Hg1201. Nous présenterons deux scénarios permettant d'expliquer l'origine de cette forte valeur de  $\gamma$  : la présence de parties de la SF non observées par les OQ et la proximité avec le dopage critique de la phase pseudogap.

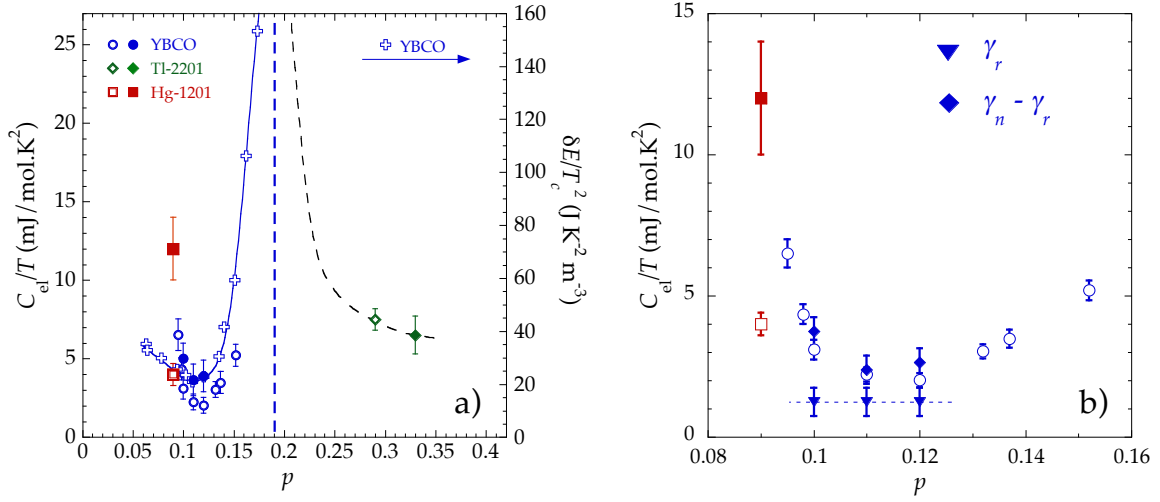


FIGURE 5.9 **a)** Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique (le coefficient de Sommerfeld  $\gamma$ , axe de gauche) déterminée dans l'état normal de Hg1201 (carré rouge plein), de YBCO [148] (cercles bleus pleins) et de Tl2201 [121] (losange vert plein), comparée aux valeurs déterminées à partir des oscillations quantiques dans Hg1201 [102] (carré rouge ouvert), YBCO [157, 158] (cercles bleus ouverts) et Tl2201 [28] (losange vert ouvert). L'axe de droite représente l'énergie de condensation divisée par la température critique au carré. Dans la théorie BCS,  $\delta E/T_c^2 \propto \gamma$ , ce qui permet une comparaison qualitative avec les mesures de chaleur spécifique. Les valeurs de  $\delta E/T_c^2$  de YBCO [48] sont représentées par les croix bleues et la ligne bleue représente un guide pour l'œil, tout comme la ligne en pointillés noire, qui représente une diminution rapide au-delà du dopage  $p^* = 0.19$  de YBCO. **b)** Données de chaleur spécifique et d'oscillations quantiques du panneau **a)**, où les données de chaleur spécifique de YBCO [148] sont séparées entre les valeurs en champ nul  $\gamma_r$  (triangles bleus) et l'écart entre les données en champ nul et dans l'état normal  $\gamma_n - \gamma_r$  (losanges bleus), afin de mettre en évidence l'accord entre les valeurs de  $\gamma_n - \gamma_r$  et celles déterminées grâce aux oscillations quantiques [157, 158].

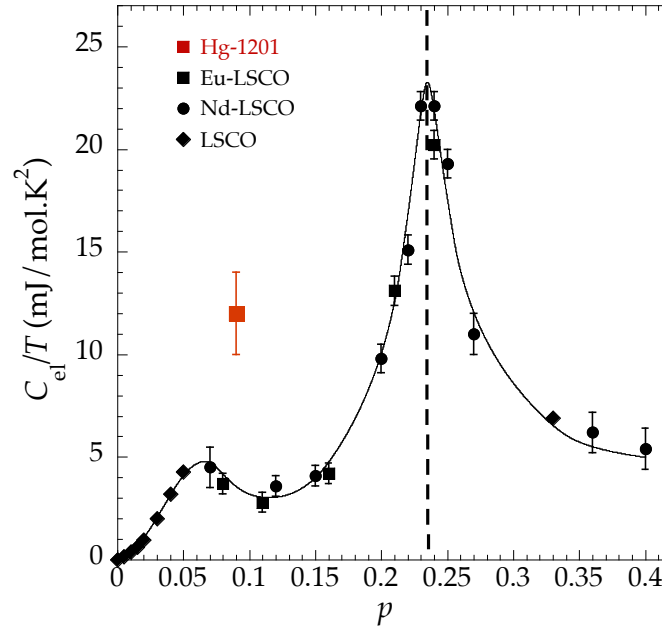


FIGURE 5.10 Dépendance en dopage de la chaleur spécifique électronique dans l'état normal de Hg1201 (carré rouge), LSCO non supraconducteur à  $p < 0.06$  [119] et  $p = 0.33$  [30] (losanges noirs), Eu-LSCO (carrés noirs) et Nd-LSCO (cercles noirs). Comme la chaleur spécifique électronique de Nd-LSCO et Eu-LSCO dépend de la température pour  $p = 0.21 - 0.25$ , nous avons reporté les valeurs de  $C_{el}/T$  à 0.5 K issues de la Fig. 4.6 [6].

### Effet de l'ordre de charge

Nous allons d'abord discuter de l'effet de l'ODC. Les Fig. 5.9 et 5.10 comparent la valeur de  $\gamma$  mesurée dans Hg1201 avec celles d'autres cuprates dans l'ODC. On remarque que celle-ci est plusieurs fois plus élevée que dans les autres matériaux à des dopages similaires, puisque la chaleur spécifique électronique prend des valeurs de l'ordre de 3 – 5 mJ/mol K<sup>2</sup> dans YBCO, LSCO, Nd-LSCO et Eu-LSCO, comme le montre également le Tab. 5.1 qui répertorie les valeurs de  $\gamma$  dans différentes phases de différents composés.

L'origine de la différence entre Hg1201 et YBCO peut provenir du fait que, dans ce dernier, la chaleur spécifique est mesurée dans la phase OC3D induite sous champ magnétique [177, 156, 148], qui n'existe *a priori* pas dans le composé Hg1201. Dans les cuprates à base de lanthane : LSCO [66], Eu-LSCO [6] et Nd-LSCO [6], l'ordre de charge est accompagné d'un ordre de spin (ordre de *stripes*), qui n'est pas non plus observé dans Hg1201, ni dans d'autres cuprates. La présence de l'ordre de spin pourrait donc être la raison pour laquelle la valeur de  $\gamma$  est plus faible dans ces composés que dans YBCO et Hg1201. Ainsi, la valeur de  $\gamma = 12 \pm 2$  mJ/mol K<sup>2</sup> obtenue dans Hg1201 pourrait être la valeur caractéristique de référence de l'ordre de charge en l'absence d'ordre de spin et d'ordre induit sous champ magnétique.

Matériau	Dopage	Phase	$\gamma$ (par mole de $\text{CuO}_2$ ) ( $\text{mJ}/\text{mol K}^2$ )	Réf.
Hg1201	0.09	OC2D	$12 \pm 2$	Ces travaux
YBCO	0.10	OC3D	$5 \pm 1$	[148]
LSCO	0.10	Ordre <i>Stripes</i>	$5 \pm 1$	[66]
Eu-LSCO	0.11	Ordre <i>Stripes</i>	$2.8 \pm 0.5$	[6]
Nd-LSCO	0.12	Ordre <i>Stripes</i>	$3.6 \pm 0.5$	[6]
LSCO	0.33	FL	$6.9 \pm 0.7$	[30]
Tl2201	0.33	FL	$6.5 \pm 1.0$	[121]
Nd-LSCO	0.36	FL	$6.2 \pm 1.0$	[6]

**TABLE 5.1** Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient de Sommerfeld  $\gamma$  en fonction des matériaux et du dopage, dans les différentes phases d'ordres de charge et dans le liquide de Fermi (FL) à fort dopage.

Tournons-nous maintenant vers la différence entre la valeur de  $\gamma$  mesurée en calorimétrie et celle déterminée à partir des mesures d'OQ. Comme nous l'avons vu dans la Fig. 5.5 c), la reconstruction de la SF de Hg1201 par un ordre de charge bidirectionnel est supposée donner naissance à une poche d'électrons ainsi qu'à des poches de trous et des poches ouvertes. L'hypothèse la plus probable serait que la calorimétrie permette de détecter des parties de la SF qui ne sont pas visibles en OQ et qui expliqueraient la chaleur spécifique/masse effective manquante. Des parties de la SF pourraient ne pas être visibles avec les OQ si elles :

- ne permettent pas d'orbites cyclotrons (SF ouvertes).
- sont trop petites et associées à des fréquences trop faibles pour être détectables expérimentalement.
- sont associées à des masses effectives trop élevées pour être détectées au-dessus de 1 K.
- proviennent d'une reconstruction de la région à faible poids spectral causée par le pseudogap (entre les arcs de Fermi) [102].

Pour garantir la cohérence entre les résultats de calorimétrie et d'OQ, la SF de Hg1201 doit nécessairement être plus complexe que l'unique poche d'électrons associée aux OQ, et doit contenir des parties non visibles pour une ou plusieurs des raisons évoquées.

Dans YBCO, la masse effective extraite à partir des OQ [157, 158] a été comparée avec celle issue des mesures de chaleur spécifique [156, 148]. Dans ce composé également, la chaleur spécifique donne une masse effective supérieure à celle obtenue avec les OQ. Par exemple, à  $p = 0.11$ , la chaleur spécifique électronique vaut  $3.7 \text{ mJ}/\text{mol K}^2$  tandis que la masse effective des oscillations quantiques associées à la poche d'électrons vaut [96]  $m^* \approx 1.76 m_0$ , soit une valeur de  $\gamma$  de  $2.6 \text{ mJ}/\text{mol K}^2$ . Ainsi, la masse manquante dans YBCO est de l'ordre de



$\sim 1/3$  de la masse mesurée en OQ. Si l'on prend également en compte la présence de la petite poche de trous observée en OQ (qui est attendue en double par le scénario d'ordre de charge bidirectionnelle), le coefficient de Sommerfeld provenant des poches observées en OQ devient  $\approx 3.9 \text{ mJ/mol K}^2$ , ce qui est en accord avec les mesures de chaleur spécifique. De plus, si l'on soustrait à la chaleur spécifique électronique de l'état normal  $\gamma_n$  la valeur de la chaleur spécifique résiduelle  $\gamma_r$ , qui est approximativement égale à la chaleur spécifique électronique attendue pour les deux poches de trous, on obtient un accord parfait avec les mesures d'OQ, comme le montre Fig. 5.9 b). Ces résultats suggèrent que la SF de YBCO est constituée de plusieurs poches : probablement d'une poche d'électrons observée en OQ et potentiellement de deux petites poches de trous et/ou de surfaces associées à la présence des chaînes conductrices, comme l'illustre la Fig. 5.5 b).

Dans Hg1201, la chaleur spécifique manquante est d'environ  $8 \text{ mJ/mol K}^2$ , soit une masse manquante de  $m^* = 5.4 \pm 1.3 m_0$ , ce qui représente deux fois la masse mesurée en OQ. Cela implique que le nombre de surfaces  $n_i$  de masse effective  $m_i$  non observées dans Hg1201 doit satisfaire l'égalité suivante  $\sum_i n_i m_i \approx 5.4 \pm 1.3 m_0$ .

### Effet du pseudogap

La deuxième origine possible de cette forte valeur de  $\gamma$  au sein de l'ordre de charge est la proximité avec le point critique de la phase pseudogap à  $p^*$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la chaleur spécifique électronique subit une forte augmentation au voisinage de  $p^*$ . Dans les trois cuprates dont la chaleur spécifique a été mesurée dans le liquide de Fermi à forts dopages, le coefficient de Sommerfeld à fort dopage est de l'ordre de  $5 - 7 \text{ mJ/mol K}^2$  (voir Tab. 5.1) et semble donc indépendant des particularités des différents composés. Si une valeur similaire est également présente dans Hg1201 à fort dopage, cela signifie que la valeur du coefficient de Sommerfeld dans le liquide de Fermi est inférieure à celle à l'intérieur de la phase pseudogap, au sein de l'ODC.

Sachant que l'ouverture du pseudogap entraîne une diminution de la densité d'états électroniques, une des raisons permettant d'expliquer pourquoi la valeur de  $\gamma$  est plus élevée à  $p = 0.09$  qu'à  $p > p^*$  serait que le coefficient de Sommerfeld augmente à l'approche de  $p^*$  pour  $p > p^*$ , avant de chuter après l'ouverture du pseudogap à  $p < p^*$ .

La chaleur spécifique électronique de Hg1201 aurait donc un comportement semblable à celui que nous avons observé à  $p^*$  dans Nd-LSCO et Eu-LSCO [6], Bi2201, LSCO, Tl2201 et qui est également suggéré dans YBCO, dont l'énergie de condensation  $\delta E/T_c^2 \propto \gamma$ , visible en Fig. 5.9 a), augmente fortement en dessous de  $p = 0.19$  [48]. Cela suggérerait qu'il existe également un pic de la chaleur spécifique électronique associé à la fin de la phase pseudogap dans Hg1201. Nous proposons que si la chaleur spécifique dans l'état normal de Hg1201 pouvait être mesurée jusqu'à  $p \sim p^*$ , les signatures de la transition à  $p^*$  que nous avons observées dans les autres cuprates pourraient probablement être observées.

## 5.6 Conclusion

---

Pour conclure, nous avons mesuré la chaleur spécifique de Hg1201 à  $p = 0.09$ , un cuprate modèle et un candidat idéal pour l'étude de l'ordre de charge, dans lequel des oscillations quantiques ont été observées et ont permis de mettre en évidence la présence d'une poche d'électrons, associée à un coefficient de Sommerfeld de  $4.0 \pm 0.2 \text{ mJ/mol K}^2$ . En appliquant un champ magnétique de 35 T, nous avons réussi à supprimer la supraconductivité de notre échantillon et à débarrasser la chaleur spécifique d'une anomalie de Schottky présente à bas champ. La dépendance en température de la chaleur spécifique à 35 T nous a permis de déterminer le coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 12 \pm 2 \text{ mJ/mol K}^2$ , une valeur trois fois plus élevée que celle déterminée à partir des oscillations quantiques. Cette valeur, que nous considérons comme propre au composé Hg1201, confirme les résultats d'une précédente étude [176], qui n'avait pas permis de conclure quant à l'origine intrinsèque ou extrinsèque de cette valeur.

L'écart entre les résultats des mesures de calorimétrie et d'oscillations quantiques suggère que la surface de Fermi de Hg1201 est plus complexe que ce qui était admis jusqu'à présent et comporterait des éléments additionnels à la poche d'électrons observée en oscillations quantiques, qui seraient non détectables avec cette technique (avec par exemple des surfaces ouvertes) ou seraient restés invisibles jusqu'à présent (à cause de masses trop élevées par exemple).

Cette valeur du coefficient de Sommerfeld au sein de la phase pseudogap est également bien plus élevée que la valeur typique de  $6 - 7 \text{ mJ/mol K}^2$  observée à fort dopage en dehors de la phase pseudogap dans de nombreux cuprates. Sachant que l'ouverture du pseudogap cause une perte de densité d'états électroniques, une valeur plus élevée au sein de la phase pseudogap qu'en dehors pourrait être la signature d'une augmentation de la chaleur spécifique électronique à l'approche du point critique de la phase pseudogap à  $p^*$ , comme celle que nous avons observée dans les autres cuprates dans le chapitre précédent.

## Conclusion générale

Pour conclure, nous avons mis à profit notre technique de calorimétrie alternative adaptée pour les champs intenses, détaillée dans les chapitres 2 et 3, afin de déterminer le comportement de la chaleur spécifique électronique dans l'état normal des cuprates dans deux régions présentées dans le chapitre 1 : au dopage critique  $p^*$  où se termine la phase pseudogap dans cinq composés différents, dans le chapitre 4, et au sein de l'ordre de charge du cuprate modèle Hg1201 avec le chapitre 5.

Au cours de l'étude sur la transition à  $p^*$ , nous avons mis en évidence que les signatures thermodynamiques initialement observées proche de  $p^*$  dans Nd-LSCO et Eu-LSCO, à savoir une chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  variant en logarithme de la température (à  $T \rightarrow 0$ ) et prenant des valeurs supérieures à  $10 \text{ mJ/mol K}^2$ , sont également observées dans LSCO, Bi2201 et Tl2201 à proximité de la fin de leur phase pseudogap. Nos résultats montrent que ce comportement particulier de  $C_{el}/T$  est intrinsèque à la transition à  $p^*$  et universel, puisqu'il ne dépend pas des détails des différents composés. Ces résultats ont justifié notre effort instrumental de calibration, qui nous a permis de mesurer la chaleur spécifique en champs intenses jusqu'à 35 T à des températures aussi basses que 0.5 K et a ainsi rendu possible l'étude de l'état normal de composés avec des champs critiques élevés.

Ces signatures étant communément observées au voisinage de points critiques quantiques antiferromagnétiques, il est donc tentant de vouloir les attribuer à la présence d'un tel point à  $p^*$ . D'autant plus que le comportement similaire en température de  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$ , avec des valeurs de  $B$  très proches dans les différents composés (de l'ordre de  $2.5 \text{ mJ/mol K}^2$ ), soulignerait l'appartenance à une même classe d'universalité [112]. Cependant, ce comportement critique serait particulier à plusieurs égards et certaines questions restent ouvertes : pourquoi observe-t-on un pic de  $C_{el}/T$  à  $p^*$  dans Nd-LSCO et Eu-LSCO et un maximum plus élargi dans LSCO ? Y a-t-il un lien entre la large gamme de dopage sur laquelle nous observons  $C_{el}/T \sim B \ln(T_0/T)$  dans LSCO et la gamme étendue de résistivité linéaire [58] ? Pourquoi est-ce que ces signatures perdurent à forts champs magnétiques alors qu'elles disparaissent dans d'autres composés lorsque les fluctuations sont détruites par le champ magnétique ? Enfin, quelle est la signification de l'augmentation du terme  $T_0$  avec le champ que nous observons dans Bi2201 ?

Comme nous ne savons pas quel pourrait être le paramètre d'ordre associé à la phase pseudogap, ni quelle longueur caractéristique devrait diverger à  $p^*$ , nos mesures ne permettent pas d'affirmer qu'il s'agit d'un point critique quantique, d'autant que d'autres

théories peuvent prédire des signatures similaires, par exemple en présence d'un point critique classique à très basse température due à la proximité à la transition de Mott [123]. Les signatures que nous observons sont donc de nouvelles manifestations que les théories visant à décrire la phase pseudogap dans les cuprates doivent prendre en compte.

Sur la problématique de l'ordre de charge, nous avons vu que Hg1201, dont la surface de Fermi au sein de l'ordre de charge était supposée être simplement constituée d'une poche d'électrons, possède une densité d'états électroniques mesurée en chaleur spécifique trois fois plus élevée que celle déterminée à partir des oscillations quantiques [101, 102]. Nos résultats, qui confirment ceux de travaux non publiés [176], suggèrent que la reconstruction de la surface de Fermi de ce cuprate modèle par l'ordre de charge est plus complexe que supposée jusqu'à présent et contiendrait des surfaces qui n'ont pas été observées auparavant. Afin de comprendre le mécanisme de l'ordre de charge et la reconstruction de la surface de Fermi associée, il est nécessaire de déterminer l'origine de cette densité d'états électroniques manquante.

## Bibliographie

- [1] H. K. ONNES : *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 120-124, 1911. (Cité en pages 1 et 4.)
- [2] J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER : Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108(5) :1175–1204, 1957. (Cité en pages 1, 4 et 40.)
- [3] J. G. BEDNORZ et K. A. MÜLLER : Possible high  $T_c$  superconductivity in the BaLaCuO system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986. (Cité en pages 1 et 5.)
- [4] A. SCHILLING, M. CANTONI, J. D. GUO et H. R. OTT : Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 363(6424) :56–58, 1993. (Cité en pages 1, 5 et 16.)
- [5] B. MICHON : *Point critique quantique de la phase pseudogap dans les cuprates supraconducteurs*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2017. (Cité en pages 2, 60, 67, 81, 84 et 95.)
- [6] B. MICHON, C. GIROD, S. BADOUX, J. KAČMARČÍK, Q. MA, M. DRAGOMIR, H. A. DABKOWSKA, B. D. GAULIN, J.-S. ZHOU, S. PYON, T. TAKAYAMA, H. TAKAGI, S. VERRERET, N. DOIRON-LEYRAUD, C. MARCENAT, L. TAILLEFER et T. KLEIN : Thermodynamic signatures of quantum criticality in cuprate superconductors. *Nature*, 567(7747) :218–222, 2019. (Cité en pages 2, 83, 106, 110, 137, 148, 164, 165 et 166.)
- [7] W. MEISSNER et R. OCHSENFELD : Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21 :787–788, 1933. (Cité en page 4.)
- [8] F. STEGLICH, J. AARTS, C. D. BREDL, W. LIEKE, D. MESCHDE, W. FRANZ et H. SCHÄFER : Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism :  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . *Physical Review Letters*, 43(25) :1892–1896, 1979. (Cité en page 4.)
- [9] G. R. STEWART : Unconventional superconductivity. *Advances in Physics*, 66(2) :75–196, 2017. (Cité en page 4.)
- [10] D. JÉROME, A. MAZAUD, M. RIBAUT et K. BECHGAARD : Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF) $_2$ PF $_6$ . *Journal de Physique Lettres*, 41(4) :95–98, 1980. (Cité en page 5.)
- [11] M. K. WU, J. R. ASHBURN, C. J. TORNG, P. H. HOR, R. L. MENG, L. GAO, Z. J. HUANG, Y. Q. WANG et C. W. CHU : Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9) :908–910, 1987. (Cité en page 5.)

- [12] L. GAO, Y. Y. XUE, F. CHEN, Q. XIONG, R. L. MENG, D. RAMIREZ, C. W. CHU, J. H. EGGERT et H. K. MAO : Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1, 2$ , and 3) under quasihydrostatic pressures. *Physical Review B*, 50(6) :4260–4263, 1994. (Cité en page 5.)
- [13] Y. KAMIHARA, T. WATANABE, M. HIRANO et H. HOSONO : Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05 - 0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008. (Cité en page 5.)
- [14] A. P. DROZDOV, M. I. EREMETS, I. A. TROYAN, V. KSENOFONTOV et S. I. SHYLIN : Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525(7567) :73–76, 2015. (Cité en page 5.)
- [15] A. P. DROZDOV, P. P. KONG, V. S. MINKOV, S. P. BESEDIN, M. A. KUZOVNIKOV, S. MOZAFFARI, L. BALICAS, F. F. BALAKIREV, D. E. GRAF, V. B. PRAKAPENKA, E. GREENBERG, D. A. KNYAZEV, M. TKACZ et M. I. EREMETS : Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757) :528–531, 2019. (Cité en page 5.)
- [16] N. BARIŠIĆ, M. K. CHAN, Y. LI, G. YU, X. ZHAO, M. DRESSEL, A. SMONTARA et M. GREVEN : Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(30) :12235–12240, 2013. (Cité en pages 6, 151 et 152.)
- [17] S. UCHIDA, T. IDO, H. TAKAGI, T. ARIMA, Y. TOKURA et S. TAJIMA : Optical spectra of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Effect of carrier doping on the electronic structure of the  $\text{CuO}_2$  plane. *Physical Review B*, 43(10) :7942–7954, 1991. (Cité en pages 8 et 9.)
- [18] S. PELI, S. DAL CONTE, R. COMIN, N. NEMBRINI, A. RONCHI, P. ABRAMI, F. BANFI, G. FERRINI, D. BRIDA, S. LUPI, M. FABRIZIO, A. DAMASCELLI, M. CAPONE, G. CERULLO et C. GIANNETTI : Mottness at finite doping and charge instabilities in cuprates. *Nature Physics*, 13(8) :806–811, 2017. (Cité en page 8.)
- [19] Mehdi FRACHET : *Études ultrasonores de l'état normal des cuprates supraconducteurs à haute température critique*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2019. (Cité en page 11.)
- [20] P.A. LEE, N. NAGAOSA et X.-G. WEN : Doping a Mott insulator : Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 78(1) :17–85, 2006. (Cité en pages 12 et 25.)
- [21] Y. KUBO, Y. SHIMAKAWA, T. MANAKO et H. IGARASHI : Transport and magnetic properties of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  showing a  $\delta$ -dependent gradual transition from an 85-K superconductor to a nonsuperconducting metal. *Physical Review B*, 43(10) :7875–7882, 1991. (Cité en pages 13 et 127.)
- [22] C. PROUST, E. BOAKNIN, R. W. HILL, L. TAILLEFER et A. P. MACKENZIE : Heat Transport in a Strongly Overdoped Cuprate : Fermi Liquid and a Pure  $d$ -Wave BCS Superconductor. *Physical Review Letters*, 89(14) :147003, 2002. (Cité en pages 13 et 130.)
- [23] M. PLATE, J. D. F. MOTTERSHEAD, I. S. ELFIMOV, D. C. PEETS, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, S. CHIUZBAIAN, M. FALUB, M. SHI, L. PATTHEY et A. DAMASCELLI :

- Fermi Surface and Quasiparticle Excitations of overdoped  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Physical Review Letters*, 95(7) :077001, 2005. (Cité en pages 13, 14 et 130.)
- [24] N. E. HUSSEY, M. ABDEL-JAWAD, A. CARRINGTON, A. P. MACKENZIE et L. BALICAS : A coherent three-dimensional Fermi surface in a high-transition-temperature superconductor. *Nature*, 425(6960) :814–817, 2003. (Cité en pages 13, 14 et 130.)
- [25] D. C. PEETS, J. D. F. MOTTERSHEAD, B. WU, I. S. ELFIMOV, R. LIANG, W. N. HARDY, D. A. BONN, M. RAUDSEPP, N. J. C. INGLE et A. DAMASCELLI :  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  brings spectroscopic probes deep into the overdoped regime of the high- $T_c$  cuprates. *New Journal of Physics*, 9(2) :28–28, 2007. (Cité en pages 13, 14 et 128.)
- [26] D. R. HAMANN et L. F. MATTHEISS : Electronic band properties of  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{CuO}_6$ . *Physical Review B*, 38(7) :5138–5141, 1988. (Cité en pages 14 et 130.)
- [27] B. VIGNOLLE, A. CARRINGTON, R. A. COOPER, M. M. J. FRENCH, A. P. MACKENZIE, C. JAUDET, D. VIGNOLLES, C. PROUST et N. E. HUSSEY : Quantum oscillations in an overdoped high- $T_c$  superconductor. *Nature*, 455(7215) :952–955, 2008. (Cité en pages 14, 30, 92, 109, 129, 130, 142 et 143.)
- [28] A. F. BANGURA, P. M. C. ROURKE, T. M. BENSEMAN, M. MATUSIAK, J. R. COOPER, N. E. HUSSEY et A. CARRINGTON : Fermi surface and electronic homogeneity of the overdoped cuprate superconductor  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  as revealed by quantum oscillations. *Physical Review B*, 82(14) :140501, 2010. (Cité en pages 14, 92, 127, 128, 129, 130, 131, 142, 143, 144 et 163.)
- [29] A. P. MACKENZIE, S. R. JULIAN, D. C. SINCLAIR et C. T. LIN : Normal-state magnetotransport in superconducting  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  to millikelvin temperatures. *Physical Review B*, 53(9) :5848–5855, 1996. (Cité en pages 14 et 130.)
- [30] S. NAKAMAE, K. BEHNIA, N. MANGKORNTONG, M. NOHARA, H. TAKAGI, S. J. C. YATES et N. E. HUSSEY : Electronic ground state of heavily overdoped nonsuperconducting LSCO. *Physical Review B*, 68(10) :100502, 2003. (Cité en pages 14, 15, 91, 92, 98, 99, 105, 106, 107, 108, 110, 164 et 165.)
- [31] S. BADOUX, W. TABIS, F. LALIBERTÉ, G. GRISSONNANCHE, B. VIGNOLLE, D. VIGNOLLES, J. BÉARD, D. A. BONN, W. N. HARDY, R. LIANG, N. DOIRON-LEYRAUD, L. TAILLEFER et C. PROUST : Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature*, 531(7593) :210–214, 2016. (Cité en pages 14, 21, 22, 26, 128 et 143.)
- [32] C. COLLIGNON, S. BADOUX, S. A. A. AFSHAR, B. MICHON, F. LALIBERTÉ, O. CYR-CHOINIÈRE, J.-S. ZHOU, S. LICCIARDELLO, S. WIEDMANN, N. DOIRON-LEYRAUD et L. TAILLEFER : Fermi-surface transformation across the pseudogap critical point of the cuprate superconductor  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physical Review B*, 95(22) :224517, 2017. (Cité en pages 14, 21, 22, 82, 83, 95, 128 et 143.)
- [33] C. PUTZKE, S. BENHABIB, W. TABIS, J. AYRES, Z. WANG, L. MALONE, S. LICCIARDELLO, J. LU, T. KONDO, T. TAKEUCHI, N. E. HUSSEY, J. R. COOPER et A. CARRINGTON : Reduced Hall carrier density in the overdoped strange metal regime of cuprate superconductors. *arXiv:1909.08102 [cond-mat]*, 2019. (Cité en pages 14, 15, 21, 115, 128, 129, 130, 132 et 143.)



- [34] J. W. LORAM, K. A. MIRZA, J. M. WADE, J. R. COOPER et W. Y. LIANG : The electronic specific heat of cuprate superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 235-240 :134–137, 1994. (Cité en pages 15, 128 et 129.)
- [35] M. HASHIMOTO, I. M. VISHIK, R.-H. HE, T. P. DEVEREAUX et Z.-X. SHEN : Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors. *Nature Physics*, 10(7) : 483–495, 2014. (Cité en pages 15, 19 et 20.)
- [36] T. KONDO, T. TAKEUCHI, T. YOKOYA, S. TSUDA, S. SHIN et U. MIZUTANI : Hole-concentration dependence of band structure in  $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Lu})_2\text{CuO}_{6+\delta}$  determined by the angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 137-140 :663–668, 2004. (Cité en pages 15, 114 et 115.)
- [37] C. E. MATT, C. G. FATUZZO, Y. SASSA, M. MÅNSSON, S. FATALE, V. BITETTA, X. SHI, S. PAILHÈS, M. H. BERNTSEN, T. KUROSAWA, M. ODA, N. MOMONO, O. J. LIPSCOMBE, S. M. HAYDEN, J.-Q. YAN, J.-S. ZHOU, J. B. GOODENOUGH, S. PYON, T. TAKAYAMA, H. TAKAGI, L. PATTHEY, A. BENDOUNAN, E. RAZZOLI, M. SHI, N. C. PLUMB, M. RADOVIC, M. GRIONI, J. MESOT, O. TJERNBERG et J. CHANG : Electron scattering, charge order, and pseudogap physics in  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : An angle-resolved photoemission spectroscopy study. *Physical Review B*, 92(13) :134524, 2015. (Cité en pages 15, 22, 82, 83 et 93.)
- [38] M. HORIO, K. HAUSER, Y. SASSA, Z. MINGAZHEVA, D. SUTTER, K. KRAMER, A. COOK, E. NOCERINO, O. K. FORSLUND, O. TJERNBERG, M. KOBAYASHI, A. CHIKINA, N. B. M. SCHRÖTER, J. A. KRIEGER, T. SCHMITT, V. N. STROCOV, S. PYON, T. TAKAYAMA, H. TAKAGI, O. J. LIPSCOMBE, S. M. HAYDEN, M. ISHIKADO, H. EISAKI, T. NEUPERT, M. MÅNSSON, C. E. MATT et J. CHANG : Three-Dimensional Fermi Surface of Overdoped La-Based Cuprates. *Physical Review Letters*, 121(7) :077004, 2018. (Cité en pages 15, 39, 82, 93, 94 et 108.)
- [39] Z.-X. SHEN, D. S. DESSAU, B. O. WELLS, D. M. KING, W. E. SPICER, A. J. ARKO, D. MARSHALL, L. W. LOMBARDO, A. KAPITULNIK, P. DICKINSON, S. DONIACH, J. DICARLO, T. LOESER et C. H. PARK : Anomalously large gap anisotropy in the  $a$ - $b$  plane of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Physical Review Letters*, 70(10) :1553–1556, 1993. (Cité en page 16.)
- [40] C. C. TSUEI et J. R. KIRTLEY : Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 72(4) :969–1016, 2000. (Cité en page 17.)
- [41] L. TAILLEFER, B. LUSSIER, R. GAGNON, K. BEHNIA et H. AUBIN : Universal Heat Conduction in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ . *Physical Review Letters*, 79(3) :483–486, 1997. (Cité en page 17.)
- [42] W. N. HARDY, D. A. BONN, D. C. MORGAN, R. LIANG et K. ZHANG : Precision Measurements of the Temperature Dependence of  $\lambda$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  : Strong Evidence for Nodes in the Gap Function. *Physical Review Letters*, 70(25) :3999–4002, 1993. (Cité en page 17.)
- [43] D. A. WOLLMAN, D. J. VAN HARLINGEN, W. C. LEE, D. M. GINSBERG et A. J. LEGGETT : Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS. *Physical Review Letters*, 71(13) :2134–2137, 1993. (Cité en page 17.)



- [44] D. A. WOLLMAN, D. J. VAN HARLINGEN, J. GIAPINTZAKIS et D. M. GINSBERG : Evidence for  $d_{x^2-y^2}$  Pairing from the magnetic Field Modulation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Pb Josephson Junctions. *Physical Review Letters*, 74(5) :797–800, 1995. (Cité en page 17.)
- [45] M. T. BÉAL-MONOD, C. BOURBONNAIS et V. J. EMERY : Possible superconductivity in nearly antiferromagnetic itinerant fermion systems. *Physical Review B*, 34(11) :7716–7720, 1986. (Cité en page 17.)
- [46] P. MONTHOUX, D. PINES et G. G. LONZARICH : Superconductivity without phonons. *Nature*, 450(7173) :1177–1183, 2007. (Cité en pages 17 et 26.)
- [47] N. D. MATHUR, F. M. GROSCHKE, S. R. JULIAN, I. R. WALKER, D. M. FREYE, R. K. W. HASSELWIMMER et G. G. LONZARICH : Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394(6688) :39–43, 1998. (Cité en pages 17 et 26.)
- [48] G. GRISSONNANCHE, O. CYR-CHOINIÈRE, F. LALIBERTÉ, S. René de COTRET, A. JUNEAU-FECTEAU, S. DUFOUR-BEAUSÉJOUR, M. È. DELAGE, D. LEBŒUF, J. CHANG, B. J. RAMSHAW, D. A. BONN, W. N. HARDY, R. LIANG, S. ADACHI, N. E. HUSSEY, B. VIGNOLLE, C. PROUST, M. SUTHERLAND, S. KRÄMER, J. H. PARK, D. GRAF, N. DOIRON-LEYRAUD et L. TAILLEFER : Direct measurement of the upper critical field in cuprate superconductors. *Nature Communications*, 5(1) :3280, 2014. (Cité en pages 18, 127, 132, 136, 137, 141, 148, 155, 156, 163 et 166.)
- [49] W. W. WARREN, R. E. WALSTEDT, G. F. BRENNERT, R. J. CAVA, R. TYCKO, R. F. BELL et G. DABBAGH : Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above  $T_c$  in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.7</sub>. *Physical Review Letters*, 62(10) :1193–1196, 1989. (Cité en page 18.)
- [50] H. ALLOUL, T. OHNO et P. MENDELS : <sup>89</sup>Y NMR evidence for a fermi-liquid behavior in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. *Physical Review Letters*, 63(16) :1700–1703, 1989. (Cité en page 18.)
- [51] T. NAKANO, M. ODA, C. MANABE, N. MOMONO, Y. MIURA et M. IDO : Magnetic properties and electronic conduction of superconducting La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 49(22) :16000–16008, 1994. (Cité en page 19.)
- [52] T. TIMUSK et B. STATT : The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Reports on Progress in Physics*, 62(1) :61–122, 1999. (Cité en page 19.)
- [53] S. KAWASAKI, C. LIN, P. L. KUHNS, A. P. REYES et G.-Q. ZHENG : Carrier-Concentration Dependence of the Pseudogap Ground State of Superconducting Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6+δ</sub> Revealed by <sup>63,65</sup>Cu-Nuclear Magnetic Resonance in Very High Magnetic Fields. *Physical Review Letters*, 105(13) :137002, 2010. (Cité en pages 19, 114, 124 et 125.)
- [54] D. S. MARSHALL, D. S. DESSAU, A. G. LOESER, C-H. PARK, A. Y. MATSUURA, J. N. ECKSTEIN, I. BOZOVIC, P. FOURNIER, A. KAPITULNIK, W. E. SPICER et Z.-X. SHEN : Unconventional Electronic Structure Evolution with Hole Doping in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> : Angle-Resolved Photoemission Results. *Physical Review Letters*, 76(25) :4841–4844, 1996. (Cité en pages 19 et 20.)
- [55] M. R. NORMAN, H. DING, M. RANDEIRA, J. C. CAMPUZANO, T. YOKOYA, T. TAKEUCHI, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU, K. KADOWAKI, P. GUPTASARMA et D. G. HINKS

- : Destruction of the Fermi surface in underdoped high- $T_c$  superconductors. *Nature*, 392(6672) :157–160, 1998. (Cité en page 20.)
- [56] T. KONDO, Y. HAMAYA, A. D. PALCZEWSKI, T. TAKEUCHI, J. S. WEN, Z. J. XU, G. GU, J. SCHMALIAN et A. KAMINSKI : Disentangling Cooper-pair formation above the transition temperature from the pseudogap state in the cuprates. *Nature Physics*, 7(1) :21–25, 2011. (Cité en pages 20, 114, 115 et 125.)
- [57] B. KEIMER, S. A. KIVELSON, M. R. NORMAN, S. UCHIDA et J. ZAAANEN : From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 518(7538) :179–186, 2015. (Cité en page 20.)
- [58] R. A. COOPER, Y. WANG, B. VIGNOLLE, O. J. LIPSCOMBE, S. M. HAYDEN, Y. TANABE, T. ADACHI, Y. KOIKE, M. NOHARA, H. TAKAGI, C. PROUST et N. E. HUSSEY : Anomalous Criticality in the Electrical Resistivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Science*, 323(5914) :603–607, 2009. (Cité en pages 20, 21, 83, 97, 110, 111, 128, 146 et 168.)
- [59] A. LEGROS, S. BENHABIB, W. TABIS, F. LALIBERTÉ, M. DION, M. LIZAIRE, B. VIGNOLLE, D. VIGNOLLES, H. RAFFY, Z. Z. LI, P. AUBAN-SENZIER, N. DOIRON-LEYRAUD, P. FOURNIER, D. COLSON, L. TAILLEFER et C. PROUST : Universal  $T$ -linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates. *Nature Physics*, 15(2) :142–147, 2019. (Cité en pages 20 et 26.)
- [60] H.V. LÖHNESEN, S. MOCK, A. NEUBERT, T. PIETRUS, A. ROSCH, A. SCHRÖDER, O. STOCKERT et U. TUTSCH : Heavy-fermion systems at the magnetic-nonmagnetic quantum phase transition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181 :12–17, 1998. (Cité en page 20.)
- [61] T. ITO, K. TAKENAKA et S. UCHIDA : Systematic deviation from  $T$ -linear behavior in the in-plane resistivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  : Evidence for dominant spin scattering. *Physical Review Letters*, 70(25) :3995–3998, 1993. (Cité en page 20.)
- [62] G. S. BOEBINGER, Y. ANDO, A. PASSNER, T. KIMURA, M. OKUYA, J. SHIMOYAMA, K. KISHIO, K. TAMASAKU, N. ICHIKAWA et S. UCHIDA : Insulator-to-Metal Crossover in the Normal State of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  Near Optimum Doping. *Physical Review Letters*, 77(27) :5417–5420, 1996. (Cité en pages 20, 21, 97 et 125.)
- [63] R. DAOU, N. DOIRON-LEYRAUD, D. LEBOEUF, S. Y. LI, F. LALIBERTÉ, O. CYR-CHOINIÈRE, Y. J. JO, L. BALICAS, J.-Q. YAN, J.-S. ZHOU, J. B. GOODENOUGH et L. TAILLEFER : Linear temperature dependence of resistivity and change in the Fermi surface at the pseudogap critical point of a high- $T_c$  superconductor. *Nature Physics*, 5(1) :31–34, 2009. (Cité en pages 22, 83 et 94.)
- [64] B. MICHON, A. ATAEL, P. BOURGEOIS-HOPE, C. COLLIGNON, S. Y. LI, S. BADOUX, A. GOURGOUT, F. LALIBERTÉ, J.-S. ZHOU, N. DOIRON-LEYRAUD et L. TAILLEFER : Wiedemann-Franz Law and Abrupt Change in Conductivity across the Pseudogap Critical Point of a Cuprate Superconductor. *Physical Review X*, 8(4) :041010, 2018. (Cité en page 22.)
- [65] N. DOIRON-LEYRAUD, O. CYR-CHOINIÈRE, S. BADOUX, A. ATAEL, C. COLLIGNON, A. GOURGOUT, S. DUFOUR-BEAUSÉJOUR, F. F. TAFTI, F. LALIBERTÉ, M.-E. BOULANGER, M. MATUSIAK, D. GRAF, M. KIM, J.-S. ZHOU, N. MOMONO, T. KUROSAWA,

- H. TAKAGI et L. TAILLEFER : Pseudogap phase of cuprate superconductors confined by Fermi surface topology. *Nature Communications*, 8(1) :2044, 2017. (Cité en pages 22, 93 et 97.)
- [66] N. MOMONO, M. IDO, T. NAKANO, M. ODA, Y. OKAJIMA et K. YAMAYA : Low-temperature electronic specific heat of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ . Evidence for a d wave superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 233(3-4) :395–401, 1994. (Cité en pages 23, 24, 98, 99, 106, 107, 109, 111, 146, 148, 164 et 165.)
- [67] J. W. LORAM, J. LUO, J. R. COOPER, W. Y. LIANG et J. L. TALLON : Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(1-2) :59–64, 2001. (Cité en page 23.)
- [68] J. W. LORAM, K. A. MIRZA, J. R. COOPER et J. L. TALLON : Specific Heat Evidence on the Normal State Pseudogap. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(10-12) :2091–2094, 1998. (Cité en pages 23, 24 et 95.)
- [69] V. J. EMERY et S. A. KIVELSON : Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density. *Nature*, 374(6521) :434–437, 1995. (Cité en page 25.)
- [70] P. A. LEE : Pseudogaps in Underdoped Cuprates. *Physica C: Superconductivity*, 317-318 :194–204, 1999. (Cité en page 25.)
- [71] Z. A. XU, N. P. ONG, Y. WANG, T. KAKESHITA et S. UCHIDA : Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Nature*, 406(6795) :486–488, 2000. (Cité en page 26.)
- [72] Y. WANG, L. LI et N. P. ONG : Nernst effect in high-  $T_c$  superconductors. *Physical Review B*, 73(2) :024510, 2006. (Cité en page 26.)
- [73] C. PROUST et L. TAILLEFER : The Remarkable Underlying Ground States of Cuprate Superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 10(1) :409–429, 2019. (Cité en page 26.)
- [74] G. KNEBEL, J. BUHOT, D. AOKI, G. LAPERTOT, S. RAYMOND, E. RESSOUCHE et J. FLOUQUET : Antiferromagnetism and Superconductivity in  $\text{CeRhIn}_5$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(Suppl.A) :SA001, 2011. (Cité en page 26.)
- [75] N. DOIRON-LEYRAUD, P. AUBAN-SENZIER, S. René de COTRET, C. BOURBONNAIS, D. JÉRÔME, K. BECHGAARD et L. TAILLEFER : Correlation between linear resistivity and  $T_c$  in the Bechgaard salts and the pnictide superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *Physical Review B*, 80(21) :214531, 2009. (Cité en page 26.)
- [76] T. SHIBAUCHI, A. CARRINGTON et Y. MATSUDA : A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 5(1) :113–135, 2014. (Cité en pages 26 et 50.)
- [77] J. L. TALLON, C. BERNHARD, G. V. M. WILLIAMS et J. W. LORAM : Zn-induced  $T_c$  Reduction in High- $T_c$  Superconductors : Scattering in the Presence of a Pseudogap. *Physical Review Letters*, 79(26) :5294–5297, 1997. (Cité en page 26.)
- [78] M. R. NORMAN, D. PINES et C. KALLIN : The pseudogap : friend or foe of high  $T_c$  ? *Advances in Physics*, 54(8) :715–733, 2005. (Cité en page 27.)
- [79] E. M. MOTOYAMA, G. YU, I. M. VISHIK, O. P. VAJK, P. K. MANG et M. GREVEN : Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Nature*, 445(7124) :186–189, 2007. (Cité en page 27.)

- [80] S. SACHDEV, A. V. CHUBUKOV et A. SOKOL : Crossover and scaling in a nearly antiferromagnetic Fermi liquid in two dimensions. *Physical Review B*, 51(21) :14874–14891, 1995. (Cité en page 27.)
- [81] E. G. MOON et S. SACHDEV : Competition between spin density wave order and superconductivity in the underdoped cuprates. *Physical Review B*, 80(3) :035117, 2009. (Cité en pages 27 et 28.)
- [82] S. CHAKRAVARTY, R. B. LAUGHLIN, D. K. MORR et C. NAYAK : Hidden order in the cuprates. *Physical Review B*, 63(9) :094503, 2001. (Cité en page 28.)
- [83] C. M. VARMA : Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Physical Review B*, 55(21) :14554–14580, 1997. (Cité en pages 28 et 152.)
- [84] G. SORDI, P. SÉMON, K. HAULE et A.-M. S. TREMBLAY : Pseudogap temperature as a Widom line in doped Mott insulators. *Scientific Reports*, 2(1) :547, 2012. (Cité en pages 28 et 29.)
- [85] N. DOIRON-LEYRAUD, C. PROUST, D. LEBOEUF, J. LEVALLOIS, J.-B. BONNEMAISON, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY et L. TAILLEFER : Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- $T_c$  superconductor. *Nature*, 447(7144) :565–568, 2007. (Cité en pages 30 et 152.)
- [86] D. LEBOEUF, N. DOIRON-LEYRAUD, J. LEVALLOIS, R. DAOU, J.-B. BONNEMAISON, N. E. HUSSEY, L. BALICAS, B. J. RAMSHAW, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, S. ADACHI, C. PROUST et L. TAILLEFER : Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high- $T_c$  superconductors. *Nature*, 450(7169) :533–536, 2007. (Cité en pages 30 et 148.)
- [87] J. M. TRANQUADA, B. J. STERNLIEB, J. D. AXE, Y. NAKAMURA et S. UCHIDA : Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 375(6532) :561–563, 1995. (Cité en pages 30 et 31.)
- [88] D. LEBOEUF, N. DOIRON-LEYRAUD, B. VIGNOLLE, M. SUTHERLAND, B. J. RAMSHAW, J. LEVALLOIS, R. DAOU, F. LALIBERTÉ, O. CYR-CHOINIÈRE, J. CHANG, Y. J. JO, L. BALICAS, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, C. PROUST et L. TAILLEFER : Lifshitz critical point in the cuprate superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  from high-field Hall effect measurements. *Physical Review B*, 83(5) :054506, 2011. (Cité en pages 30 et 148.)
- [89] T. WU, H. MAYAFFRE, S. KRÄMER, M. HORVATIĆ, C. BERTHIER, W. N. HARDY, R. LIANG, D. A. BONN et M.-H. JULIEN : Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nature*, 477(7363) :191–194, 2011. (Cité en pages 31 et 147.)
- [90] G. GHIRINGHELLI, M. LE TACON, M. MINOLA, S. BLANCO-CANOSA, C. MAZZOLI, N. B. BROOKES, G. M. DE LUCA, A. FRANO, D. G. HAWTHORN, F. HE, T. LOEW, M. M. SALA, D. C. PEETS, M. SALLUZZO, E. SCHIERLE, R. SUTARTO, G. A. SAWATZKY, E. WESCHKE, B. KEIMER et L. BRAICOVICH : Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in  $(\text{Y,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Science*, 337(6096) :821–825, 2012. (Cité en page 31.)

- [91] S. BLANCO-CANOSA, A. FRANO, E. SCHIERLE, J. PORRAS, T. LOEW, M. MINOLA, M. BLUSCHKE, E. WESCHKE, B. KEIMER et M. LE TACON : Resonant x-ray scattering study of charge-density wave correlations in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Physical Review B*, 90(5) : 054513, 2014. (Cité en page 31.)
- [92] M. HÜCKER, N. B. CHRISTENSEN, A. T. HOLMES, E. BLACKBURN, E. M. FORGAN, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, O. GUTOWSKI, M. v. ZIMMERMANN, S. M. HAYDEN et J. CHANG : Competing charge, spin, and superconducting orders in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Physical Review B*, 90(5) : 054514, 2014. (Cité en page 31.)
- [93] S. GERBER, H. JANG, H. NOJIRI, S. MATSUZAWA, H. YASUMURA, D. A. BONN, R. LIANG, W. N. HARDY, Z. ISLAM, A. MEHTA, S. SONG, M. SIKORSKI, D. STEFANESCU, Y. FENG, S. A. KIVELSON, T. P. DEVEREAUX, Z.-X. SHEN, C.-C. KAO, W.-S. LEE, D. ZHU et J.-S. LEE : Three-dimensional charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  at high magnetic fields. *Science*, 350(6263) : 949–952, 2015. (Cité en pages 31 et 147.)
- [94] N. HARRISON et S. E. SEBASTIAN : Protected Nodal Electron Pocket from Multiple-Q Ordering in Underdoped High Temperature Superconductors. *Physical Review Letters*, 106(22) : 226402, 2011. (Cité en pages 31, 148 et 149.)
- [95] A. ALLAIS, D. CHOWDHURY et S. SACHDEV : Connecting high-field quantum oscillations to zero-field electron spectral functions in the underdoped cuprates. *Nature Communications*, 5(1) : 5771, 2014. (Cité en pages 31, 32, 148 et 149.)
- [96] N. DOIRON-LEYRAUD, S. BADOUX, S. René de COTRET, S. LEPAULT, D. LEBOEUF, F. LALIBERTÉ, E. HASSINGER, B. J. RAMSHAW, D. A. BONN, W. N. HARDY, R. LIANG, J.-H. PARK, D. VIGNOLLES, B. VIGNOLLE, L. TAILLEFER et C. PROUST : Evidence for a small hole pocket in the Fermi surface of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nature Communications*, 6(1) : 6034, 2015. (Cité en pages 31, 149, 150, 155 et 165.)
- [97] T. P. CROFT, C. LESTER, M. S. SENNA, A. BOMBARDI et S. M. HAYDEN : Charge density wave fluctuations in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  and their competition with superconductivity. *Physical Review B*, 89(22) : 224513, 2014. (Cité en page 31.)
- [98] J. FINK, E. SCHIERLE, E. WESCHKE, J. GECK, D. HAWTHORN, V. SOLTWISCH, H. WADATI, H.-H. WU, H. A. DÜRR, N. WIZENT, B. BÜCHNER et G. A. SAWATZKY : Charge ordering in  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by resonant soft x-ray diffraction. *Physical Review B*, 79(10) : 100502, 2009. (Cité en page 31.)
- [99] R. COMIN, A. FRANO, M. M. YEE, Y. YOSHIDA, H. EISAKI, E. SCHIERLE, E. WESCHKE, R. SUTARTO, F. HE, A. SOUMYANARAYANAN, Y. HE, M. LETACON, I. S. ELFIMOV, J. E. HOFFMAN, G. A. SAWATZKY, B. KEIMER et A. DAMASCELLI : Charge Order Driven by Fermi-Arc Instability in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Science*, 343(6169) : 390–392, 2014. (Cité en pages 31 et 32.)
- [100] E. H. da SILVA NETO, P. AYNANIAN, A. FRANO, R. COMIN, E. SCHIERLE, E. WESCHKE, A. GYENIS, J. WEN, J. SCHNEELOCH, Z. XU, S. ONO, G. GU, M. LE TACON et A. YAZDANI : Ubiquitous Interplay Between Charge Ordering and High-Temperature Superconductivity in Cuprates. *Science*, 343(6169) : 393–396, 2014. (Cité en page 31.)
- [101] N. BARIŠIĆ, S. BADOUX, M. K. CHAN, C. DOROW, W. TABIS, B. VIGNOLLE, G. YU, J. BÉARD, X. ZHAO, C. PROUST et M. GREVEN : Universal quantum oscillations in



- the underdoped cuprate superconductors. *Nature Physics*, 9(12) :761–764, 2013. (Cité en pages 31, 148, 152, 153, 155, 156, 159 et 169.)
- [102] M. K. CHAN, N. HARRISON, R. D. McDONALD, B. J. RAMSHAW, K. A. MODIC, N. BARIŠIĆ et M. GREVEN : Single reconstructed Fermi surface pocket in an underdoped single-layer cuprate superconductor. *Nature Communications*, 7(1) :12244, 2016. (Cité en pages 31, 148, 152, 154, 155, 163, 165 et 169.)
- [103] L. VAN HOVE : The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. *Physical Review*, 89(6) :1189–1193, 1953. (Cité en page 38.)
- [104] N. B. KOPNIN et G. E. VOLOVIK : Singularity of the Vortex Density of States in  $d$ -wave Superconductors. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 64(9) :690–694, 1996. (Cité en pages 41 et 43.)
- [105] N. MOMONO et M. IDO : Evidence for nodes in the superconducting gap of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .  $T^2$  dependence of electronic specific heat and impurity effects. *Physica C: Superconductivity*, 264(3-4) :311–318, 1996. (Cité en page 41.)
- [106] Y. SUN et K. MAKI : Impurity effects in  $d$ -wave superconductors. *Physical Review B*, 51(9) :6059–6063, 1995. (Cité en page 42.)
- [107] G. E. VOLOVIK : Superconductivity with lines of GAP nodes : density of states in the vortex. *JETP Letters*, 58 :469–473, 1993. (Cité en page 43.)
- [108] M. de SOUZA, R. PAUPITZ, A. SERIDONIO et R. E. LAGOS : Specific Heat Anomalies in Solids Described by a Multilevel Model. *Brazilian Journal of Physics*, 46(2) :206–212, 2016. (Cité en page 44.)
- [109] S. L. SONDHI, S. M. GIRVIN, J. P. CARINI et D. SHAHAR : Continuous quantum phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, 69(1) :315–333, 1997. (Cité en page 46.)
- [110] S. SACHDEV et B. KEIMER : Quantum criticality. *Physics Today*, 64(2) :29, 2011. (Cité en page 46.)
- [111] H. V. LÖHNEYSSEN, A. ROSCH, M. VOJTA et P. WÖLFLE : Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, 79(3) :1015–1075, 2007. (Cité en pages 48, 49, 95 et 110.)
- [112] H. V. LÖHNEYSSEN : Non-Fermi-liquid behaviour in the heavy-fermion system  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(48) :9689–9706, 1996. (Cité en pages 48, 49, 50, 110, 126 et 168.)
- [113] P. WALMSLEY, C. PUTZKE, L. MALONE, I. GUILLAMÓN, D. VIGNOLLES, C. PROUST, S. BADOUX, A. I. COLDEA, M. D. WATSON, S. KASAHARA, Y. MIZUKAMI, T. SHIBAUCHI, Y. MATSUDA et A. CARRINGTON : Quasiparticle Mass Enhancement Close to the Quantum Critical Point in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . *Physical Review Letters*, 110(25) :257002, 2013. (Cité en page 50.)
- [114] J.-F. MERCURE, A. W. ROST, E. C. T. O’FARRELL, S. K. GOH, R. S. PERRY, M. L. SUTHERLAND, S. A. GRIGERA, R. A. BORZI, P. GEGENWART, A. S. GIBBS et A. P. MACKENZIE : Quantum oscillations near the metamagnetic transition in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B*, 81(23) :235103, 2010. (Cité en page 51.)
- [115] R. S. PERRY, L. M. GALVIN, S. A. GRIGERA, L. CAPOGNA, A. J. SCHOFIELD, A. P. MACKENZIE, M. CHIAO, S. R. JULIAN, S. I. IKEDA, S. NAKATSUJI, Y. MAENO et

- C. PFLEIDERER : Metamagnetism and Critical Fluctuations in High Quality Single Crystals of the Bilayer Ruthenate  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . *Physical Review Letters*, 86(12) :2661–2664, 2001. (Cité en page 51.)
- [116] T. YOSHIDA, S. KOMIYA, X. J. ZHOU, K. TANAKA, A. FUJIMORI, Z. HUSSAIN, Z.-X. SHEN, Y. ANDO, H. EISAKI et S. UCHIDA : Zn-impurity effects on quasiparticle scattering in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 80(24) :245113, 2009. (Cité en page 83.)
- [117] O. CYR-CHOINIÈRE, R. DAOU, F. LALIBERTÉ, C. COLLIGNON, S. BADOUX, D. LEBOEUF, J. CHANG, B. J. RAMSHAW, D. A. BONN, W. N. HARDY, R. LIANG, J.-Q. YAN, J.-G. CHENG, J.-S. ZHOU, J. B. GOODENOUGH, S. PYON, T. TAKAYAMA, H. TAKAGI, N. DOIRON-LEYRAUD et L. TAILLEFER : Pseudogap temperature  $T^*$  of cuprate superconductors from the Nernst effect. *Physical Review B*, 97(6) :064502, 2018. (Cité en pages 83 et 97.)
- [118] N. ICHIKAWA, S. UCHIDA, J. M. TRANQUADA, T. NIEMÖLLER, P. M. GEHRING, S.-H. LEE et J. R. SCHNEIDER : Local Magnetic Order vs Superconductivity in a Layered Cuprate. *Physical Review Letters*, 85(8) :1738–1741, 2000. (Cité en page 83.)
- [119] S. KOMIYA et I. TSUKADA : Doping evolution of the electronic specific heat coefficient in slightly-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  single crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 150(5) :052118, 2009. (Cité en pages 91, 92, 98, 99, 106, 107, 108, 110 et 164.)
- [120] Y. WANG, J. YAN, L. SHAN, H.-H. WEN, Y. TANABE, T. ADACHI et Y. KOIKE : Weak-coupling  $d$ -wave BCS superconductivity and unpaired electrons in overdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  single crystals. *Physical Review B*, 76(6) :064512, 2007. (Cité en pages 91, 92, 98, 99, 105, 107, 108 et 110.)
- [121] J. M. WADE, J. W. LORAM, K. A. MIRZA, J. R. COOPER et J. L. TALLON : Electronic Specific Heat of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  from 2 K to 300 K for  $0 \leq \delta \leq 0.1$ . *Journal of Superconductivity*, 7(1) :261–264, 1994. (Cité en pages 92, 109, 128, 129, 130, 131, 132, 137, 138, 142, 143, 163 et 165.)
- [122] A. REYMBAUT, S. BERGERON, R. GARIOUD, M. THÉNAULT, M. CHARLEBOIS, P. SÉMON et A.-M. S. TREMBLAY : Pseudogap, van Hove singularity, maximum in entropy, and specific heat for hole-doped Mott insulators. *Physical Review Research*, 1(2) :023015, 2019. (Cité en pages 95 et 146.)
- [123] G. SORDI, C. WALSH, P. SÉMON et A.-M. S. TREMBLAY : Specific heat maximum as a signature of Mott physics in the two-dimensional Hubbard model. *Physical Review B*, 100(12) :121105, 2019. (Cité en pages 95, 146 et 169.)
- [124] T. YOSHIDA, X. J. ZHOU, K. TANAKA, W. L. YANG, Z. HUSSAIN, Z.-X. SHEN, A. FUJIMORI, S. SAHRAPORPI, M. LINDROOS, R. S. MARKIEWICZ, A. BANSIL, S. KOMIYA, Y. ANDO, H. EISAKI, T. KAKESHITA et S. UCHIDA : Systematic doping evolution of the underlying Fermi surface of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physical Review B*, 74(22) :224510, 2006. (Cité en pages 97 et 108.)
- [125] J. CHANG, M. SHI, S. PAILHÉS, M. MÅNSSON, T. CLAESSON, O. TJERNBERG, A. BENDOUNAN, Y. SASSA, L. PATTHEY, N. MOMONO, M. ODA, M. IDO, S. GUERRERO, C. MUDRY et J. MESOT : Anisotropic quasiparticle scattering rates in slightly under-

- doped to optimally doped high-temperature  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  superconductors. *Physical Review B*, 78(20) :205103, 2008. (Cité en pages 97 et 108.)
- [126] J.W. LORAM, K.A. MIRZA, W.Y. LIANG et J. OSBORNE : A systematic study of the specific heat anomaly in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physica C: Superconductivity*, 162-164 :498–499, 1989. (Cité en pages 98, 99 et 108.)
- [127] T. MATSUZAKI, N. MOMONO, M. ODA et M. IDO : Electronic Specific Heat of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  : Pseudogap Formation and Reduction of the Superconducting Condensation Energy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 73(8) :2232–2238, 2004. (Cité en pages 98, 99 et 107.)
- [128] M. FRACHET, I. VINOGRAD, R. ZHOU, S. BENHABIB, S. WU, H. MAYAFFRE, S. KRÄMER, S. K. RAMAKRISHNA, A. P. REYES, J. DEBRAY, T. KUROSAWA, N. MOMONO, M. ODA, S. KOMIYA, S. ONO, M. HORIO, J. CHANG, C. PROUST, D. LEBOEUF et M.-H. JULIEN : Hidden magnetism at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature Physics*, 16(10) :1064–1068, 2020. (Cité en pages 100, 104, 111 et 146.)
- [129] Y. WANG et H.-H. WEN : Doping dependence of the upper critical field in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  from specific heat. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(5) :57007, 2008. (Cité en page 104.)
- [130] M. KOFU, S.-H. LEE, M. FUJITA, H.-J. KANG, H. EISAKI et K. YAMADA : Hidden Quantum Spin-Gap State in the Static Stripe Phase of High-Temperature  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  Superconductors. *Physical Review Letters*, 102(4) :047001, 2009. (Cité en page 111.)
- [131] J. CHANG, C. NIEDERMAYER, R. GILARDI, N. B. CHRISTENSEN, H. M. RØNNOW, D. F. MCMORROW, M. AY, J. STAHN, O. SOBOLEV, A. HIESS, S. PAILHES, C. BAINES, N. MOMONO, M. ODA, M. IDO et J. MESOT : Tuning competing orders in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  cuprate superconductors by the application of an external magnetic field. *Physical Review B*, 78(10) :104525, 2008. (Cité en page 111.)
- [132] S. SACHDEV : Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors? *Physica Status Solidi (b)*, 247(3) :537–543, 2010. (Cité en page 111.)
- [133] S. ONO, Y. ANDO, T. MURAYAMA, F. F. BALAKIREV, J. B. BETTS et G. S. BOEBINGER : Metal-to-Insulator Crossover in the Low-Temperature Normal State of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Physical Review Letters*, 85(3) :638–641, 2000. (Cité en pages 113, 114 et 125.)
- [134] G.-Q. ZHENG, P. L. KUHNS, A. P. REYES, B. LIANG et C. T. LIN : Critical Point and the Nature of the Pseudogap of Single-Layered Copper-Oxide  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  Superconductors. *Physical Review Letters*, 94(4) :047006, 2005. (Cité en pages 113 et 115.)
- [135] H. IKUTA, M. MATSUURA et T. BIWA : Low-temperature specific heat of overdoped  $\text{Bi}2201$  single crystals. *Physica C: Superconductivity*, 388-389 :361–362, 2003. (Cité en pages 113, 117, 118 et 120.)
- [136] Y. WANG, Z.-Y. LIU, C. T. LIN et H.-H. WEN : Determination of the superconducting gap in near optimally doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $x \sim 0.4$ ) from low-temperature specific heat. *Physical Review B*, 83(5) :054509, 2011. (Cité en pages 113 et 119.)



- [137] Y. WANG, Z.-Y. LIU, C. T. LIN et H.-H. WEN : Low-temperature specific heat in high- $T_c$  cuprate  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $x \sim 0.4$ ) : Probing the  $d$ -wave superconducting gap. *Journal of Physics: Conference Series*, 400(2) :022133, 2012. (Cité en page 113.)
- [138] H. LUO, P. CHENG, L. FANG et H.-H. WEN : Growth and post-annealing studies of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.00$ ) single crystals. *Superconductor Science and Technology*, 21(12) :125024, 2008. (Cité en pages 113 et 114.)
- [139] E. B. NYEANCHI, D. F. BREWER, T. E. HARGREAVES, A. L. THOMSON, C. LIEZHAO et C. ZHAO-JIA : The specific heat of BSCO 2201 single crystal at low temperatures. *Physica C: Superconductivity*, 235-240 :1755–1756, 1994. (Cité en pages 117, 118 et 119.)
- [140] Y. KOHAMA, H. ISHIKAWA, A. MATSUO, K. KINDO, N. SHANNON et Z. HIROI : Possible observation of quantum spin-nematic phase in a frustrated magnet. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(22) :10686–10690, 2019. (Cité en page 121.)
- [141] Y. ANDO, S. ONO, X. F. SUN, J. TAKEYA, F. F. BALAKIREV, J. B. BETTS et G. S. BOEBINGER : Quantum Phase Transitions in the Cuprate Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Physical Review Letters*, 92(24) :247004, 2004. (Cité en page 125.)
- [142] S. KAMBE, H. YASUOKA, A. HAYASHI et Y. UEDA : NMR study of the spin dynamics in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$  ( $T_c = 85$  K). *Physical Review B*, 47(5) :2825–2834, 1993. (Cité en page 128.)
- [143] K. ASAYAMA, Y. KITAOKA, G.-Q. ZHENG, K. ISHIDA et S. OHSUGI : NMR in highly correlated superconductors. *Hyperfine Interactions*, 79(1) :835–849, 1993. (Cité en page 128.)
- [144] N. E. HUSSEY, H. GORDON-MOYS, J. KOKALJ et R. H. MCKENZIE : Generic strange-metal behaviour of overdoped cuprates. *Journal of Physics: Conference Series*, 449 : 012004, 2013. (Cité en page 128.)
- [145] J. G. STOREY : Hall number, specific heat and superfluid density of overdoped high- $T_c$  cuprates. *arXiv:2008.04427 [cond-mat]*, 2020. (Cité en page 129.)
- [146] P. M. C. ROURKE, A. F. BANGURA, T. M. BENSEMAN, M. MATUSIAK, J. R. COOPER, A. CARRINGTON et N. E. HUSSEY : A detailed de Haas–van Alphen effect study of the overdoped cuprate  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . *New Journal of Physics*, 12(10) :105009, 2010. (Cité en pages 130, 132 et 135.)
- [147] D. SCHOENBERG : *Magnetic Oscillations in Metals*. Cambridge University Press, 1984. (Cité en pages 130 et 155.)
- [148] J. KACMARCIK, I. VINOGRAD, B. MICHON, A. RYDH, A. DEMUER, R. ZHOU, H. MAYAFFRE, R. LIANG, W. HARDY, D. A. BONN, N. DOIRON-LEYRAUD et L. TAILLEFER : Unusual interplay between superconductivity and field-induced charge order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Physical Review Letters*, 121(16) :167002, 2018. (Cité en pages 137, 148, 156, 159, 163, 164 et 165.)
- [149] V. N. KOPYLOV, N. N. KOLESNIKOV et A. V. PALNICHENKO : Comparative study of  $\text{Tl}$ -2201 single crystals with different temperatures of superconducting transition by means of specific heat method. *Physica C: Superconductivity*, 282-287 :1421–1422, 1997. (Cité en pages 137 et 138.)

- [150] S. VERRET, O. SIMARD, M. CHARLEBOIS, D. SÉNÉCHAL et A.-M. S. TREMBLAY : Phenomenological theories of the low-temperature pseudogap : Hall number, specific heat, and Seebeck coefficient. *Physical Review B*, 96(12), 2017. (Cité en page 144.)
- [151] A. MCCOLLAM, S. R. JULIAN, P. M. C. ROURKE, D. AOKI et J. FLOUQUET : Anomalous de Haas-van Alphen Oscillations in CeCoIn<sub>5</sub>. *Physical Review Letters*, 94(18) : 186401, 2005. (Cité en page 144.)
- [152] R. COMIN et A. DAMASCELLI : Resonant X-Ray Scattering Studies of Charge Order in Cuprates. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 7(1) : 369–405, 2016. (Cité en pages 147 et 148.)
- [153] N. DOIRON-LEYRAUD, S. LEPAULT, O. CYR-CHOINIÈRE, B. VIGNOLLE, G. GRISSON-NANCHE, F. LALIBERTÉ, J. CHANG, N. BARIŠIĆ, M. K. CHAN, L. JI, X. ZHAO, Y. LI, M. GREVEN, C. PROUST et L. TAILLEFER : Hall, Seebeck, and Nernst Coefficients of Underdoped HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> : Fermi-Surface Reconstruction in an Archetypal Cuprate Superconductor. *Physical Review X*, 3(2) : 021019, 2013. (Cité en pages 148 et 153.)
- [154] S. BADOUX, S. A. A. AFSHAR, B. MICHON, A. OUELLET, S. FORTIER, D. LEBOEUF, T. P. CROFT, C. LESTER, S. M. HAYDEN, H. TAKAGI, K. YAMADA, D. GRAF, N. DOIRON-LEYRAUD et L. TAILLEFER : Critical Doping for the Onset of Fermi-Surface Reconstruction by Charge-Density-Wave Order in the Cuprate Superconductor La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. *Physical Review X*, 6(2) : 021004, 2016. (Cité en page 148.)
- [155] J. CHANG, E. BLACKBURN, A. T. HOLMES, N. B. CHRISTENSEN, J. LARSEN, J. MESOT, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, A. WATENPHUL, M. V. ZIMMERMANN, E. M. FORGAN et S. M. HAYDEN : Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.67</sub>. *Nature Physics*, 8(12) : 871–876, 2012. (Cité en page 148.)
- [156] C. MARCENAT, A. DEMUER, K. BEAUVOIS, B. MICHON, A. GROCKOWIAK, R. LIANG, W. HARDY, D. A. BONN et T. KLEIN : Calorimetric determination of the magnetic phase diagram of underdoped ortho II YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.54</sub> single crystals. *Nature Communications*, 6(1) : 7927, 2015. (Cité en pages 148, 164 et 165.)
- [157] S. E. SEBASTIAN, N. HARRISON, M. M. ALTARAWNEH, C. H. MIELKE, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY et G. G. LONZARICH : Metal-insulator quantum critical point beneath the high  $T_c$  superconducting dome. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(14) : 6175–6179, 2010. (Cité en pages 148, 163 et 165.)
- [158] B. J. RAMSHAW, S. E. SEBASTIAN, R. D. McDONALD, J. DAY, B. S. TAN, Z. ZHU, J. B. BETTS, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY et N. HARRISON : Quasiparticle mass enhancement approaching optimal doping in a high- $T_c$  superconductor. *Science*, 348(6232) : 317–320, 2015. (Cité en pages 148, 163 et 165.)
- [159] A. J. MILLIS et M. R. NORMAN : Antiphase stripe order as the origin of electron pockets observed in 1/8-hole-doped cuprates. *Physical Review B*, 76(22) : 220503, 2007. (Cité en page 148.)
- [160] H. YAO, D.-H. LEE et S. KIVELSON : Fermi-surface reconstruction in a smectic phase of a high-temperature superconductor. *Physical Review B*, 84(1) : 012507, 2011. (Cité en page 149.)

- [161] A. V. MAHARAJ, P. HOSUR et S. RAGHU : Crisscrossed stripe order from interlayer tunneling in hole-doped cuprates. *Physical Review B*, 90(12) :125108, 2014. (Cité en page 149.)
- [162] N. BARIŠIĆ, Y. LI, X. ZHAO, Y.-C. CHO, G. CHABOT-COUTURE, G. YU et M. GREVEN : Demonstrating the model nature of the high-temperature superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physical Review B*, 78(5) :054518, 2008. (Cité en page 151.)
- [163] W. TABIS, Y. LI, M. Le TACON, L. BRAICOVICH, A. KREYSSIG, M. MINOLA, G. DELLEA, E. WESCHKE, M. J. VEIT, M. RAMAZANOGLU, A. I. GOLDMAN, T. SCHMITT, G. GHIRINGHELLI, N. BARIŠIĆ, M. K. CHAN, C. J. DOROW, G. YU, X. ZHAO, B. KEIMER et M. GREVEN : Charge order and its connection with Fermi-liquid charge transport in a pristine high- $T_c$  cuprate. *Nature Communications*, 5(1) :5875, 2014. (Cité en pages 151 et 154.)
- [164] W. TABIS, B. YU, I. BIALO, M. BLUSCHKE, T. KOŁODZIEJ, A. KOZŁOWSKI, E. BLACKBURN, K. SEN, E. M. FORGAN, M. V. ZIMMERMANN, Y. TANG, E. WESCHKE, B. VIGNOLLE, M. HEPTING, H. GRETARSSON, R. SUTARTO, F. HE, M. Le TACON, N. BARIŠIĆ, G. YU et M. GREVEN : Synchrotron x-ray scattering study of charge-density-wave order in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physical Review B*, 96(13) :134510, 2017. (Cité en pages 151 et 152.)
- [165] N. BARIŠIĆ, M. K. CHAN, M. J. VEIT, C. J. DOROW, Y. GE, Y. LI, W. TABIS, Y. TANG, G. YU, X. ZHAO et M. GREVEN : Evidence for a universal Fermi-liquid scattering rate throughout the phase diagram of the copper-oxide superconductors. *New Journal of Physics*, 21(11) :113007, 2019. (Cité en page 151.)
- [166] Y. LI, V. BALÉDENT, N. BARIŠIĆ, Y. CHO, B. FAUQUÉ, Y. SIDIS, G. YU, X. ZHAO, P. BOURGES et M. GREVEN : Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Nature*, 455(7211) :372–375, 2008. (Cité en pages 151 et 152.)
- [167] Y. LI, V. BALÉDENT, N. BARIŠIĆ, Y. C. CHO, Y. SIDIS, G. YU, X. ZHAO, P. BOURGES et M. GREVEN : Magnetic order in the pseudogap phase of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  studied by spin-polarized neutron diffraction. *Physical Review B*, 84(22) :224508, 2011. (Cité en page 151.)
- [168] M. K. CHAN, C. J. DOROW, L. MANGIN-THRO, Y. TANG, Y. GE, M. J. VEIT, G. YU, X. ZHAO, A. D. CHRISTIANSON, J. T. PARK, Y. SIDIS, P. STEFFENS, D. L. ABERNATHY, P. BOURGES et M. GREVEN : Commensurate antiferromagnetic excitations as a signature of the pseudogap in the tetragonal high- $T_c$  cuprate  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Nature Communications*, 7(1) :10819, 2016. (Cité en page 151.)
- [169] M. K. CHAN, Y. TANG, C. J. DOROW, J. JEONG, L. MANGIN-THRO, M. J. VEIT, Y. GE, D. L. ABERNATHY, Y. SIDIS, P. BOURGES et M. GREVEN : Hourglass Dispersion and Resonance of Magnetic Excitations in the Superconducting State of the Single-Layer Cuprate  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  Near Optimal Doping. *Physical Review Letters*, 117(27) :277002, 2016. (Cité en page 151.)
- [170] Y. LI, V. BALÉDENT, G. YU, N. BARIŠIĆ, K. HRADIL, R. A. MOLE, Y. SIDIS, P. STEFFENS, X. ZHAO, P. BOURGES et M. GREVEN : Hidden magnetic excitation in the

- pseudogap phase of a high- $T_c$  superconductor. *Nature*, 468(7321) :283–285, 2010. (Cité en page 152.)
- [171] P. BOURGES, D. BOUNOUA, J. JEONG, L. MANGIN-THRO et Y. SIDIS : Evidence for Intra-Unit Cell Magnetism in Superconducting Cuprates : a Technical Assessment. *Journal of Physics: Conference Series*, 1316 :012003, 2019. (Cité en page 152.)
- [172] I. M. VISHIK, N. BARIŠIĆ, M. K. CHAN, Y. LI, D. D. XIA, G. YU, X. ZHAO, W. S. LEE, W. MEEVASANA, T. P. DEVEREAUX, M. GREVEN et Z.-X. SHEN : Angle-resolved photoemission spectroscopy study of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physical Review B*, 89(19) :195141, 2014. (Cité en pages 154 et 162.)
- [173] A. LEGROS, B. LORET, A. FORGET, P. BONNAILLIE, G. COLLIN, P. THUÉRY, A. SACUTO et D. COLSON : Crystal Growth and Doping Control of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  the Model Compound for High- $T_c$  Superconductors. *Materials Research Bulletin*, 118 :110479, 2018. (Cité en page 155.)
- [174] M. K. CHAN, R. D. McDONALD, B. J. RAMSHAW, J. B. BETTS, A. SHEKHTER, E. D. BAUER et N. HARRISON : Extent of Fermi-surface reconstruction in the high-temperature superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(18) :9782–9786, 2020. (Cité en page 156.)
- [175] C. GIROD, A. LEGROS, Anne F., D. COLSON, C. MARCENAT, A. DEMUER, D. LEBOEUF, L. TAILLEFER et T. KLEIN : High density of states in the pseudogap phase of the cuprate superconductor  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physical Review B*, 102 :014506, 2020. (Cité en page 157.)
- [176] J. B. KEMPER : *Measurement of the Heat Capacity of Cuprate Superconductors in High Magnetic Fields*. Thèse de doctorat, Florida State University, 2014. (Cité en pages 158, 159, 160, 161, 162, 167 et 169.)
- [177] S. C. RIGGS, O. VAFEK, J. B. KEMPER, J. B. BETTS, A. MIGLIORI, F. F. BALAKIREV, W. N. HARDY, R. LIANG, D. A. BONN et G. S. BOEBINGER : Heat capacity through the magnetic-field-induced resistive transition in an underdoped high-temperature superconductor. *Nature Physics*, 7(4) :332–335, 2011. (Cité en page 164.)